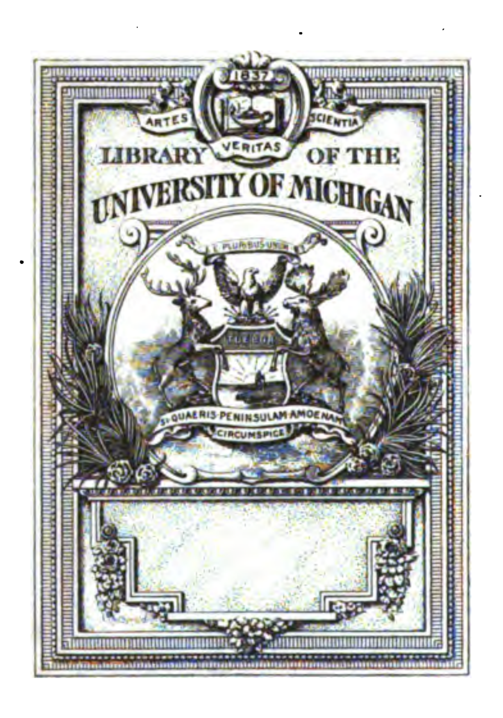
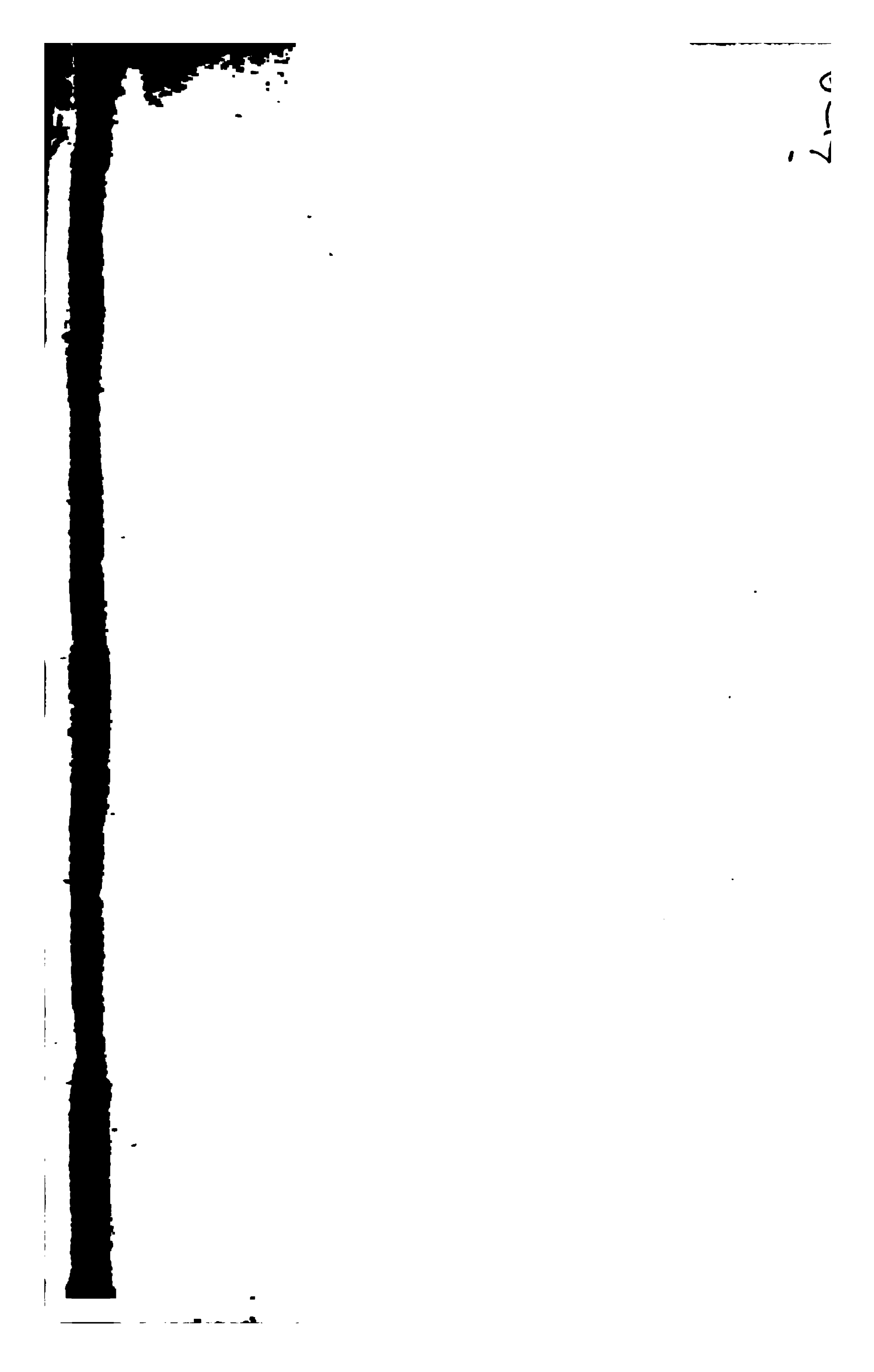


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

Chemie;

nach Berzelius' Tode

fortgesetzt von

L. Svanberg.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1849.

Neunundzwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1850.

Inhalt.

Unorganische Chemie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Unorganische Chemie.

Chemisches Licht.

Die wichtigen Untersuchungen, welche mit den chemischen Wirkungen des Lichts im Zusammenhang stehen, sind in so weit von Draper [1]) bearbeitet worden, dass er das Licht studirte, welches durch chemische Wirkung hervorgebracht wird. Da er sich dabei vornahm zu erforschen, ob zwischen den chemischen Umständen, unter welchen eine Verbrennung vor sich geht, und dem dadurch entwickelten Lichte gewisse wechselseitige Beziehungen stattfänden, so unterwarf er die Flammen von mehreren sowohl beständigen als auch unbeständigen Gasen der Analyse mittelst eines Prisma's, wobei er fand, dass sie alle die im Spectrum vorhandenen Farben enthalten. Darauf prüfte er das prismatische Licht von einem einfachen festen Körper (Anthracit), wenn dieser bei ungleichen Temperaturen verbrennt, und zeigte dabei, dass, je nachdem die Temperatur erhöht wird, die brechbarsten Strahlen hervortreten. Aus diesem Umstande zieht er nun den Schluss, dass zwischen der Brechbarkeit des Lichts, welches ein Körper bei seiner Verbrennung hervorbringt, und der Intensität der chemischen Wirksamkeit, die dabei entwickelt wird, ein Verhältniss stattfindet, so wie auch dass sich die

1) Phil. Mag. XXXII, 100.

Brechbarkeit in demselben Maasse vermehrt, als die chemische Wirksamkeit zunimmt.

Darauf prüfte Draper die Zusammensetzung der Flamme selbst, wobei er zu dem Schluss geführt wird, dass die Flammen aus einer Menge von gefärbten Hüllen zusammengesetzt seyen, welche sich einander einschliessen, und von denen die violette Hülle die äusserste sey und folglich auch den grössten Durchmesser habe. Indem er sich nun hierauf stützt, sucht er die Natur der gefärbten Flammen zu erklären, weshalb Kohlenoxyd mit blauer und Cyan mit rother Flamme verbrennt, so wie auch weshalb Verschiedenheiten stattfinden, je nachdem die Verbrennung in Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft geschieht. Er betrachtet alle Flammen als eine glühende Hülle, in welcher die Verbrennung mit ungleicher Schnelligkeit in verschiedenen Tiefen so vor sich geht, dass sie in der äussersten Schicht wegen der vollkommenen Berührung mit der atmosphärischen Luft am schnellsten geschieht. Auf einem horizontalen Durchschnitt ist der innere mit unverbrannten Dünsten erfüllte Theil der Flammen schwarz, und dieser Theil ist mit einem Ring umgeben, woselbst die Verbrennung beginnt und wo man ein rothes Licht sieht, begleitet von Ringen, bei denen das orangefarbige, gelbe, grüne, blaue, indigofarbene und violette Licht von der Schnelligkeit abhängig ist, mit welcher die Verbrennung geschieht.

Insbesondere hat Draper untersucht, was stattfindet, wenn die gewöhnliche Flamme dadurch gestört wird, dass man in ihr Inneres Luft einführt, und er fand dabei, dass dadurch die rothen und orangefarbenen Schichten verschwinden und zu violetten werden.

Zuletzt stellt Draper sich die Frage, ob die von

ihm beobachteten Thatsachen zu beweisen im Stande seyen, dass alle chemischen Verbindungen von einer raschen vibrirenden Bewegung in den sich vereinigenden Körpertheilen begleitet seyen, und dass diese Vibration in dem Maasse, als die chemische Wirksamkeit intensiver ist, rascher stattfinde? Inzwischen glaubt er, dass die Heftigkeit, mit welcher die chemische Verwandschaft ausgeübt wird, und die Brechbarkeit des dabei entwickelten Lichts eine einfache Folge der Undulations-Theorie sey, und dass eine vermehrte Brechbarkeit dasselbe bedeute, wie eine Vergrösserung in der Schnelligkeit der Vibrationen.

Endlich hat Draper auch die Frauenhofer'schen Linien einer genaueren Prüfung unterzogen, und er glaubt in Folge derselben, dass ihre Ursache, welche sie auch seyn möge, in ihrer Wirkung doch eine periodische seyn könne, dass aber dieser Gegenstand noch zu unvollständig untersucht worden sey. Draper behauptet zwar nicht, dass das Freimachen eines von der Flamme unverbrannten Körpers stets die Bildung von dunklen Linien veranlasse, aber überall, wo er diese beobachtete, hatte sich ein unverbrannter Körper entwickelt.

Polymere Isomorphie.

Scheerer[1]) hat auf eine schöne Weise den Einwurf beantwortet, welcher ihm von Blum, Haidinger, Naumann und Rammelsberg wider seine Theorie über die polymere Isomorphie gemacht worden war. Da Scheerer nun erklärt, dass mit seiner Theorie nichts Anderes zu verstehen sey, als die Uebereinstimmung verschiedener Krystallisations-Producte in ihrer Form unter einem generelleren Gesichtspunkte aufzufassen, wodurch man nicht zu befürchten brauche,

1) Poggend. LXXIII, 155.

metaleptische Ansichten in die Wissenschaft einzuführen, so scheint die Grundlage für diese wissenschaftliche Frage auf reinem Boden zu ruhen. Im Uebrigen ist die Abhandlung nicht von der Art, dass sie einen kürzeren Auszug gestattet.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Der schon vor mehren Jahren von Beudant [1]) hauptsächlich beim kohlensauren Kalk beobachtete Umstand, dass die specifischen Gewichte der Mineralien höher ausfallen, je nachdem sie für die dazu erforderlichen Wägungen in einem ungleich fein zertheilten Zustande angewandt werden, ist kürzlich auch von G. Rose [2]) für Gold, Silber, Platin und schwefelsauren Baryt geltend erkannt worden. Die zu seinen Versuchen angewandten Metalle waren zum Theil auf verschiedene Weise bereitet worden, theils waren sie unter verschiedenen Flüssen zusammen geschmolzen. Von schwefelsaurem Baryt hat er sowohl den künstlichen als auch den natürlichen untersucht. Die Resultate sind:

	Specifisches Gewicht		
Gold für sich geschmolzen	19,3230	—	19,3371
„ unter einer Schicht von kohlensaurem Natron geschmolzen	19,3206	—	19,3334
„ unter einer Schicht von Borax geschmolzen	19,3260	—	19,3420
„ unter einer Schicht von Chlornatrium geschmolzen.	19,2969		—
„ auf einer Münze zusammengepresst	19,3103	—	19,3347
„ gefällt mit Eisenvitriol	19,5501	—	20,7128
„ durch Oxalsäure ausgefällt	19,4941		—

1) Berzelius' Jahresb. 1830 S. 61.

2) Poggend. Ann. LXXIII, 1 und LXXV, 403.

	Specifisches Gewicht	
Silber, geschmolzen	10,5257	—
„ auf einer Münze zusammen gepresst	10,5665	—
„ gefällt mit Eisenvitriol	10,5485	— 10,6139
Platin	14,8911	— 26,1565
Schwefelsaurer Baryt, natürlicher	4,4773	— 4,4872
„ „ pulverisirt	4,4794	— 4,4804
„ „ künstlicher	4,5253	— 4,5271.

Rose zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das specifische Gewicht um so höher ausfällt, als die Körper feiner zertheilt sind, und dass die Ursache davon in der Fähigkeit derselben, Wasser zu condensiren, zu suchen sey. Geschehen nämlich die Wägungen in Wasser, so wiegt man nicht bloss den Körper, sondern auch ausserdem eine geringe Schicht von Wasser im comprimirten Zustande.

In Bezug auf diese Versuche erinnert Osann[1]) an einige von ihm ausgeführte frühere Bestimmungen, wobei er gefunden hatte, dass das specifische Gewicht des Platins um so höher ausfällt, je geringer die zur Bestimmung angewandte Quantität ist, während das Umgekehrte stattfand, als er das specif. Gewicht von Glas bestimmte. Diesen Umstand erklärt er dadurch, dass Wasser am Glase adhaerirt und ein wenig comprimirt wird, während es dagegen von Platin abgestossen wird.

Marchand[2]) hat das specifische Gewicht von einigen Gasen nach einer Methode bestimmt, welche zwar schon früher von Bineau und von Gay-Lussac dazu angewandt worden war, die aber von ihm

Specifisches Gewicht von Gasen.

1) Poggend. Ann. LXXIII, 605.
2) Journ. für pract. Chemie XLIV, 38.

wesentlich verbessert worden ist. Diese Methode besteht darin, dass man unter einem gewissen Barometer-Druck und einer bestimmten Temperatur einen Glasballon mit einer gewissen Gasart füllt, darauf diese von einem Körper absorbiren lässt, indem die zur Untersuchung vorhandene Gasart aus dem Glasballon durch eine andere Gasart, welche weder von dem Absorptionsmittel aufgenommen wird noch dadurch eine Einwirkung erleidet, austreibt. Durch Wägung des Absorptionsmittels vor und nach der Absorption erhält man das Gewicht von Gas, welches untersucht werden soll, und wenn man dann die Gewichte von z. B. zwei verschiedenen Gasen, die ursprünglich einerlei Volum einnehmen, unter sich vergleicht, so erfährt man das Verhältniss ihrer wechselseitigen Gewichte. Ist nun das specifische Gewicht der einen Gasart relativ zu dem der atmosphärischen Luft vorher bestimmt worden, so kann man danach das der anderen berechnen, ohne das Volum von irgend einer der Gasart zu kennen, welche ursprünglich angewandt wurde.

Wo man bei dieser Methode nicht die atmosphärische Luft als Einheit für die Vergleichung anwenden kann, hat Marchand anstatt derselben Sauerstoffgas angewandt. Als Absorptionsmittel für das Sauerstoffgas bediente er sich des Kupfers (so wie auch des Phosphors, den er jedoch weniger zweckmässig fand), indem er das Sauerstoffgas durch Kohlensäuregas verdrängen liess. Bei der Prüfung des specifischen Gewichts von Kohlensäuregas liess er dieses von Kali absorbiren und durch atmosphärische Luft verdrängen. Kohlenoxydgas wurde zuerst über Kupferoxyd geleitet und dann, dadurch in Kohlensäuregas verwandelt, wie dieses behandelt. Schweflige

Säure wurde von Kali absorbiren gelassen und durch Wasserstoffgas verdrängt.

Legt man nun Regnault's Bestimmung des specifischen Gewichts von Sauerstoffgas der Berechnung zu Grunde, so ist nach Marchand's Untersuchungen das specifische Gewicht von

Kohlensäuregas	=	1,3825 / 1,3819
Kohlenoxydgas	=	0,87563
Schwefliger Säure	=	2,04116,

während dasselbe nach den Angaben anderer Chemiker aus der folgenden Uebersicht ersehen wird:

Kohlensäuregas nach Regnault	=	1,3830
Kohlenoxydgas nach Wrede	=	0,87533
Schwefligsaures Gas nach Berzelius	=	2,0323.

Schönbein[1]) gibt an, dass Ozon nicht gebildet wird, wenn man unter gewöhnlichem Barometerdruck und bei gewöhnlicher Temperatur feuchtes Sauerstoffgas mit Phosphor behandelt, dass aber die Bildung desselben stattfindet, wenn man dabei die Temperatur auf + 24° oder noch besser auf + 36° erhöht. Da die Bildung von Ozon in atmosphärischer Luft ohne Verdünnung derselben stattfindet, so will Schönbein diesen Umstand daraus erklären, dass der Phosphor, dessen Oxydation mit der Bildung von Ozon im Zusammenhang steht, wenn man nach dieser Methode das Ozon hervorzubringen versucht, in verschiedenen Gasen mit ungleicher Schnelligkeit verdunstet, selbst wenn die Gase einerlei Electricität besitzen, und dass die Verdunstung in Stickgas rascher als in Sauerstoffgas vor sich geht. Das Ozon wird auch in Sauerstoffgas gebildet, wenn man dasselbe verdünnt, und Ozon.

1) Poggend. Ann. LXXV, 367.

dieses soll davon herrühren, dass der Phosphor dann rascher abdunstet.

In einem Aufsatz über die Eigenschaften des Ozons gibt Osann[1]) an, dass wenn man Lösungen von Baryt, Kali, Kalk und Talk, so wie auch von Gyps, salpetersaurem Kalk, salpetersaurem Baryt, chromsaurem Kali, schwefelsaurem Manganoxyd, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Zinnoxydul, Quecksilberoxydul und essigsaurem Manganoxydul in Wasser auf elektrolytischem Wege zersetzt, ein Knallgas erhalten wird, welches nicht nach Ozon riecht. Dagegen entsteht der Geruch nach Ozon, wenn man die Lösungen von schwefelsaurem Kali und Zinkoxyd auf dieselbe Weise zersetzt.

In einer anderen Abhandlung gibt Schönbein[2]) an, dass die dunkelbraune Farbe, welche entsteht, wenn man ein mit der Lösung von einem Manganoxydulsalz beschriebenes Papier der Einwirkung einer Ozon-haltigen Luft aussetzt, keinen langen Bestand hat, weil sie in der Luft von selbst allmälig wieder ausbleicht.

Absolutes Gewicht der atmosphärischen Luft.

Das Gewicht von 1 Liter atmosphärischer Luft bei 0° und bei 760mm Barometerhöhe, welches früher von Biot und Arago = 1,299541 Grm. gefunden worden war, ist jetzt aufs Neue genauer von Regnault[3]) geprüft worden, welcher es = 1,293187 Grm. fand. Legt man nun diese Bestimmung, so wie auch die neueren von Regnault gemachten Bestimmungen der specifischen Gewichte von anderen Gasen einer sichereren Berechnung der absoluten Gewichte

1) Poggend. Ann. LXXV, 386.
2) Das. S. 366.
3) Das. LXXIV, 202.

für die letzteren zu Grunde, so zeigt es sich, dass 1 Liter Stickgas 1,256167, 1 Liter Sauerstoffgas 1,429802, 1 Liter Wasserstoffgas 0,089578 und 1 Liter Kohlensäuregas 1,977414 Grm. wiegt.

Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

Nachdem Doyere[1]) angegeben hatte, dass die procentische Zusammensetzung der atmosphärischen Luft sehr veränderlich sey, und dass Unterschiede darin stattfinden könnten, welche bis zu 1 Procent im Gehalt an Sauerstoffgas hinaufsteigen können, hat Regnault[4]) die Unzulänglichkeit der Beweise gezeigt, welche Doyere dafür anführt, und dargelegt, dass die grösste Verschiedenheit in der procentischen Zusammensetzung der Luft, vom 24 December 1847 an bis Ende Januar 1848, nach seinen gemeinschaftlich mit Reiset ausgeführten Versuchen nicht grösser ist, als dass sie zwischen 20,900 und 20,988 Procent Sauerstoff variirte. Regnault und Reiset haben ausserdem eine Luft untersucht, welche stets an ein und demselben Orte aufgesammelt worden war, um dadurch über die Zuverlässigkeit der von ihnen angewandten Methode sicher zu werden. Dabei haben sie dargethan, dass die von ihnen ausgeführten Versuche den höchsten Grad von Sicherheit gewähren.

Luft in grossen Städten.

Smith[3]) hat die Natur der Luft in grossen Städten und an solchen Orten untersucht, wo viele Menschen gleichzeitig versammelt sind, und er hat gefunden, dass wenn man diese Luft über Wasser aufsammelt, in dem Wasser nachher sowohl Schwefelsäure als auch Chlor entdeckt werden kann, so wie auch ein dem Albumin verwandter Körper. Smith geht dabei auch die Einmengungen durch, welche

1) Compt. rend. XXV, 928. XXVI, 193.
2) Das. XXVI, 156 und 233.
3) L'Instit. 1848, S. 378.

durch Fäulniss, Verbrennung u. s. w. von Stoffen in die Luft gelangen können, wobei er zuletzt zu der Erklärung geführt wird, dass die Verunreinigung der Luft an den Orten, wo viele Menschen versammelt sind, hauptsächlich von einem organischen Körper, aber nicht von Kohlensäure, herrührt, dass alles Wasser in grossen Städten einen organischen Körper enthält, welcher die Bildung von Salpetersäure-Verbindungen, die darin vorkommen, bedingt, und dass man am besten ein Wasser anwenden muss, welches frisch ist und sogleich nachdem man es filtrirt hat.

Gehalt an Ammoniak in der atmosphärischen Luft.

Kemp[1]) hat den Gehalt an Ammoniak in der atmosphärischen Luft auf die Weise zu bestimmen gesucht, dass er dieselbe durch eine Lösung von Sublimat streichen liess. Es entstand dadurch ein Niederschlag von $HgCl + 2\dot{H}g + HgNH^2$, welcher nach dem Erhitzen der Flüssigkeit gesammelt und dann gewogen wurde, um dann den Gehalt an Ammoniak daraus zu berechnen. Als er dazu die Luft 300 Fuss über dem irländischen Meere anwandte, bekam er zuweilen einen grösseren und zuweilen einen geringeren Niederschlag, und bei einem Versuche am 1. Juli, indem er 24840 englische Cubiczoll von der Luft durch die Lösung von Sublimat hindurchstreichen liess, bekam er in dieser einen Niederschlag, welcher 1,8 Milligrammen Ammoniak entsprach.

Flüssiges Stickoxydul.

Dumas[2]) hat mittelst des Condensations-Apparats von Natterer flüssiges Stickoxydul dargestellt und die Eigenschaften desselben im flüssigen Zustande genauer studirt. Das Stickoxydulgas dazu bereitete er aus salpetersaurem Ammoniumoxyd, und es wurde

---

1) Chemic. Gazett. p. 99. — Archiv der Pharm. LIV, 319.
2) Journ. de Pharm. XIV, 411. Compt. rend. XXVII, 463.

dann vor der Condensation völlig ausgetrocknet. Wird ein Hahn an dem Reservoir geöffnet, worin das condensirte flüssige Stickoxydul aufbewahrt wird, so nimmt ein Theil des ausströmenden Gases feste Form an, während der Rest flüssig bleibt. Der feste Theil sieht wie Schnee aus, schmilzt dann bald und verflüchtigt sich. Legt man ihn auf die Haut, so bewirkt er darauf ein starkes Brennen.

Der flüssige, im Volum weit reichlichere Theil kann in einer Masse von 50 — 60 Grammen ¼ Stunde lang in freier Luft aufbewahrt werden, ohne dass er sich verflüchtigt. Er ist farblos, dünnflüssig und vollkommen durchsichtig. Auf die Haut getropft bewirkt er ein heftiges Brennen. Taucht man Metalle hinein, so entsteht ein ähnliches Zischen, wie wenn man ein glühendes Eisen in Wasser sticht. Quecksilber wird dadurch bald fest und es bildet dann eine harte, spröde, weisse, silberähnliche Masse. Kalium schwimmt darauf und wird dadurch nicht angegriffen. Kohle, Schwefel, Phosphor und Jod verhalten sich eben so. Angezündete Kohle verbrennt mit Heftigkeit. Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure erstarren sogleich. Aether und Alkohol können damit vermischt werden, ohne dass sie erstarren. Wasser verwandelt sich, wenn man es damit in Berührung bringt, sogleich in Eis, wobei jedoch das Stickoxydul so rasch abdunstet, dass eine wirkliche Explosion dabei stattzufinden scheint.

Schwefel.

Bekanntlich hat man bisher angenommen, dass der bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff auskrystallisirte Schwefel immer die Form des natürlichen Schwefels zeige. Pasteur[1])

1) Compt. rend. XXVI, 48.

gibt dagegen an, dass er bei der freiwilligen Verdunstung einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff den Schwefel in seinen beiden Krystallisationsformen erhalten habe.

Delville[1]) glaubt, dass die Ursache, weshalb der Schwefel aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in seiner natürlichen Form krystallisirt, mit dem Vorhandenseyn von etwas weichem Schwefel in der Lösung im Zusammenhange stehe, und dass auch davon die rothe Farbe herrühre. Ausserdem führt er an, dass 100 Theile Schwefelkohlenstoff 35 Theile Schwefel bei + 12° auflösen. Der rhombische Schwefel löst sich dabei ohne Rückstand auf, aber der monoklinometrische lässt bis zu 3 Procent ungelöst zurück in Gestalt eines weissen, leichten Rückstandes. Rasch erkalteter Schwefel lässt dagegen einen Rückstand von 11 bis 35 Procent zurück.

Schrötter[2]) gibt an, dass der amorphe Schwefel in Schwefelkohlenstoff unauflöslich ist, und er bereitet einen an der amorphen Modification reichen Schwefel dadurch, dass er ihn 68 Stunden lang bei + 360° geschmolzen erhält und dann rasch abkühlt.

Specifisches Gewicht der Schwefelsäure.

Bineau[3]) hat die Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser untersucht und die von ihm gefundenen specifischen Gewichte für das mit verschiedenen Wasser-Quantitäten verdünnte einatomige Schwefelsäurehydrat tabellarisch zusammengestellt. Durch Concentration einer verdünnten Schwefelsäure konnte er keine Säure mit 1 Atom Wasser erhalten, sondern das Product enthielt immer 1 Procent Wasser mehr, als

1) Compt. rend. XXVI, 117.
2) Wien. Acad. Ber. S. 200.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 337.

der chemischen Formel entspricht. Er fand ferner, dass das Maximum von Contraction, wenn man Schwefelsäurehydrat = $\dot{H}\dddot{S}$ und Wasser vermischt, nicht stattfindet, wenn das Gemisch der Formel $\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$ oder $\dot{H}^3\dddot{S}$ entspricht, wie man bisher vermuthet hat, und er zweifelt daran, dass diese Contraction mit einer bestimmten chemischen Verbindung zusammentrifft. Meiner Ansicht nach müssen jedoch diese Versuche noch einmal von einem Anderen wiederholt werden, ehe man diesen Schluss als sicher begründet ansehen kann.

Verhalten der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff.

Stein[1]) hat die Beobachtung gemacht, dass concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird, wenn man Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Wird sie dagegen mit 4 Theilen Wasser verdünnt, so wird sie nicht eher zersetzt, als bis man sie bis zur Siedhitze des Wassers erwärmt.

Tri-Tetra- und Pentathionsäure.

Die in neuerer Zeit entdeckten Polythionsäuren, unter welchem Namen ich alle die Säuren des Schwefels zusammenfasse, welche mehr als 1 Atom Schwefel enthalten, sind von Fordos und Gelis[2]) sowie auch Kessler[3]) genauer studirt worden. Die ersten Chemiker haben sich hauptsächlich mit dem Verhalten des Chlorschwefels gegen wasserhaltige schweflige Säure beschäftigt, und sie scheinen dadurch die Oberflächlichkeit der nach Plessy im vorigen Jahresberichte, S. 24, mitgetheilten Angaben über die Existenz der Säuren = S^5O^6 und S^6O^7 vollkommen dargelegt zu haben, welche Säuren daher also noch in

1) Archiv der Pharm. LIV, 321.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 66.
3) Poggend. Ann. LXXIV, 249.

der Wissenschaft als höchst problematische Verbindungen angesehen werden müssen.

Eine Lösung von 150 Grammen Schwefelchlorid in 1500 Grammen von einem mit schwefligsaurem Gas gesättigten Wasser wurde mit kohlensaurem Bleioxyd vollkommen gesättigt und dabei ausgefälltes schwefelsaures Bleioxyd und Chlorblei abfiltrirt. Aus der Lösung wurde das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelsäure ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt und nachgewaschen, die Flüssigkeit verdunstet und mit Alkohol vermischt, welcher noch Chlorblei abschied, das wiederum abfiltrirt wurde. Das Bleioxyd wurde darauf mit Baryt ausgefällt, und das gebildete Barytsalz mehreren Prüfungen unterworfen. Je nachdem die hier angegebenen Operationen rascher oder langsamer ausgeführt werden, erhält man beim Ausfällen des Barytsalzes aus seiner Lösung durch Alkohol geringe Verschiedenheiten, wenn die Fällung fractionirt wird und man die der Reihe nach ausgefällten Portionen sammelt und untersucht, und diese Verschiedenheiten deuten darauf hin, dass der Niederschlag theils $\dot{B}aS^4O^5 + 2\dot{H}$ und theils $\dot{B}aS^5O^5$ ist. Fordos und Gelis vermuthen, dass die in dem zuletzt angeführten Salze enthaltene Säure eine isomerische Modification von Wackenroder's Pentathionsäure sey; inzwischen geben sie keine genügende Beweise an, welche diese Vermuthung hinreichend unterstützen.

Aus ihren Versuchen ziehen sie den Schluss, dass bei der Einwirkung von Schwefelchlorid auf wasserhaltige schweflige Säure zuerst Pentathionsäure gebildet werde, und dass Tetrathionsäure und Trithionsäure aus der darauf folgenden Verwandlung der Pentathionsäure hervorgingen.

Die Producte der Einwirkung von Schwefelchlorür auf wasserhaltige schweflige Säure scheinen nach Fordos und Gelis dieselben zu seyn, wie wenn man Schwefelchlorid auf dieselbe Weise behandelt.

Kessler gibt an, dass man keine Trithionsäure erhalten könne, wenn man ihre Lösung selbst bei der Temperatur von eiskaltem Wasser verdunstet, weil sie dabei in Schwefelsäure und schweflige Säure verwandelt werde.

Trithionsaures Kali wird leicht erhalten, wenn man schwefligsaures Gas in eine Lösung von dithionigsaurem Kali oder von Schwefelkalium leitet. In dem letzteren Falle bildet sich nämlich dithionigsaures und darauf trithionsaures Kali.

Trithionsaures Natron konnte nicht durch Zersetzung des Kalisalzes mit saurem weinsaurem Natron dargestellt werden, weil es sich beim Verdunsten seiner von abgeschiedenem Weinstein abfiltrirten Lösung zersetzt, so dass dann zuerst schwefelsaures Natron daraus anschiesst und darauf dithionigsaures Natron, ohne dass ein anderes Salz gebildet worden zu seyn scheint.

Trithionsaure Baryterde wird erhalten, wenn man die Säure mit kohlensaurem Baryt sättigt und die Flüssigkeit dann mit Alkohol versetzt, wodurch sie sich in glänzenden Blättern niederschlägt. Bei einer theilweisen Analyse fand Kessler dieses Salz zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
$\dot{B}a$	47,87	41,96
S^3	26,22	26,28
O^5	—	21,90
$2\dot{H}$	—	9,86,

wonach er die Formel $\dot{B}aS^3O^5 + 2\dot{H}$ dafür aufstellt.

In Bezug auf Baumann's Angabe, nach welcher die trithionsauren Salze durch Digestion der dithionsauren Salze mit Schwefel bereitet werden sollen, bemerkt Kessler, dass dieses Verfahren nicht brauchbar sey und dass auch Baumann selbst keine bindende Beweise für seine Angabe anführt.

Die *Tetrathionsäure* bereitet Kessler durch Zersetzung des Bleioxydsalzes derselben mit Schwefelsäure (nicht mit Schwefelwasserstoff, indem dabei auch Trithionsäure gebildet wird), worauf die Flüssigkeit ziemlich concentrirt werden kann, ohne dass sie sich zersetzt.

Tetrathionsaures Kali wird erhalten, wenn man Jod in kleinen Portionen nach einander zu einer concentrirten Lösung von völlig reinem dithionigsaurem Kali setzt, wobei sich das Salz allmälig daraus abscheidet, während Jodkalium in der Lösung zurückbleibt, und was sich davon mit abscheidet, kann durch Alkohol ausgezogen werden. Das Salz wird dann gereinigt, indem man es in warmem Wasser auflöst, den abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, und Alkohol bis zur anfangenden Fällung zusetzt. Beim Erkalten schiesst dann das Salz rein und in grossen Krystallen an, während trithionsaures Kali in der Lösung zurückbleibt. Setzt man Tetrathionsäure im Ueberschuss zu einer Lösung von essigsaurem Kali in Alkohol, so schlägt sich das Salz in feinkörnigem Zustande nieder. Das trockne Salz kann aufbewahrt werden, ohne dass es eine Zersetzung erleidet.

Tetrathionsaures Natron wird erhalten, wenn man Kupferchlorid so lange zu dithionigsaurem Natron setzt, als sich dabei noch Kupferchlorür abscheidet, und dann Alkohol in reichlicher Menge zusetzt, wodurch das Salz krystallinisch niedergeschlagen wird.

Durch Zersetzung von tetrathionsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem Natron, oder durch Vermischung von kohlensaurem Natron mit der Tetrathionsäure erhält man dieses Salz nicht, sondern nur ein Gemisch von Schwefel, schwefelsaurem und dithionsaurem Natron.

Tetrathionsaure Baryterde wird in grossen tafelförmigen Krystallen erhalten, wenn man eine Lösung der Tetrathionsäure von bekanntem Säure-Gehalt mit 1 Atomgewicht essigsaurem Baryt und darauf mit Alkohol vermischt.

Tetrathionsaure Strontianerde, $\dot{Sr}S^4O^5$, wird eben so, wie das Barytsalz erhalten. Sie ist jedoch etwas auflöslicher in wasserhaltigem Alkohol. Beim Verdunsten ihrer concentrirten Lösung in Wasser schiesst das Salz in dünnen Prismen an. Es wird jedoch dabei grösstentheils zersetzt. Es wurde auf den Gehalt an Strontian analysirt.

Tetrathionsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}S^4O^5 + \dot{H}$, wird am besten erhalten, wenn man die Lösung von 3 Theilen essigsaurem Bleioxyd (salpetersaures Bleioxyd darf nicht angewandt werden) zu einer Lösung von 2 Theilen dithionigsaurem Natron setzt, indem beide Lösungen warm und verdünnt angewandt werden. Der entstandene Niederschlag wird vollkommen ausgewaschen und noch breiförmig mit 1 Theil Jod vermischt. Nach einigen Tagen hat sich dann das Ganze in ein Gemisch von Jodblei und tetrathionsaurem Bleioxyd verwandelt. Die Lösung des letzteren wird von dem ersteren abfiltrirt und mit Alkohol vermischt, wodurch das Salz in Gestalt von glänzenden Blättern abgeschieden wird. Das Salz wird zersetzt, wenn man die Lösung desselben verdunstet. Es wurde auf den Gehalt an Bleioxyd analysirt.

Tetrathionsaures Nickeloxyd wird in Gestalt einer krystallinischen und sehr zerfliesslichen Masse erhalten, wenn man schwefelsaures Nickeloxyd mit einer Lösung von tetrathionsaurem Bleioxyd zersetzt. Die Lösung zersetzt sich nicht beim Verdunsten im luftleeren Raume.

Tetrathionsaures Cadmiumoxyd verhält sich auf dieselbe Weise.

Tetrathionsaures Kupferoxyd kann nicht in fester Form erhalten werden, denn beim Verdunsten seiner Lösung im luftleeren Raume scheidet sich eine bedeutende Menge von einem braunen Körper in glänzenden Schuppen ab, während Schwefelsäure und schwefelsaures Kupferoxyd in der Lösung zurückbleiben.

Die *Pentathionsäure* bereitet Kessler nach Wackenroder's Methode, jedoch mit dem Unterschiede, dass er das Wasser, welches von Anfang an zur Bereitung angewandt wird, mehrere Male nach einander mit schwefliger Saure und mit Schwefelwasserstoff sättigt. Die Lösung wird darauf zuerst im Wasserbade bis zu einem specifischen Gewicht von 1,25 und darauf im luftleeren Raume bis zu 1,6 specifischen Gewicht verdunstet. Diese Säure wird auch erhalten, wenn man dithionigsaures Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Da sie in dem letzteren Falle dadurch gebildet wird, dass dithionige Säure frei und in Schwefel und schweflige Säure zersetzt wird, so glaubt Kessler, dass sie auch wird gebildet werden können, wenn man schwefligsaure Baryterde durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Pentathionsaures Kali wird aus der nach einer dieser beiden Methoden dargestellten Säure bereitet. Kessler hat es analysirt und nach der Formel $\dot{K}S^4O^5$ zusammengesetzt gefunden.

Pentathionsaure Baryterde wird auf die Weise bereitet, dass man essigsauren Baryt mit der Lösung der Säure in Wasser vermischt, welche letztere bis zu einem specifischen Gewicht von 1,47 concentrirt worden ist, und dann Alkohol zusetzt, welcher das Salz niederschlägt. Es wurde auf den Gehalt an Baryt und Schwefel analysirt, deren Quantitäten mit der Formel $\dot{B}a^2S^9O^{10} + 7\dot{H}$ übereinstimmte, wodurch (mit Ausnahme des Wassergehalts, welcher vielleicht theilweise von Alkohol ausgemacht werden kann, da er sowohl von Kessler als auch von Ludwig aus dem Verlust der Analyse berechnet wurde) die von Ludwig gemachte Beobachtung, welche im vorigen Jahresberichte, S. 21, mitgetheilt wurde, bestätigt wird, nach welcher diese Säure bei ihrer Vereinigung mit Basen zum Theil leicht in Tetrathionsäure zersetzt wird.

Fordos und Gelis haben ebenfalls den pentathionsauren Baryt untersucht, welcher aus der Säure erhalten wird, die sich bei der Einwirkung von Schwefelchlorid auf wasserhaltige schweflige Säure bildet, und sie geben an, dass dieses Salz leicht in deutlichen Nadeln krystallisirt, die jedoch kleiner, leichter löslich und veränderlicher sind, wie die von dem tetrathionsauren Salze. Das Salz verwandelt sich nach diesen Chemikern durch Chlor und chlorigsaure Salze in schwefelsaures Salz, aber nicht durch übermangansaures Kali, wofern nicht ein grosser Ueberschuss von Säure vorhanden ist. Es absorbirt nicht Jod, wodurch aber das dithionsaure Salz in tetrathionsaures verwandelt wird.

Reactionen derselben.

Da die chemischen Reactionen der Polythionsäuren bis jetzt nur flüchtig studirt und sie auch nicht

mit einander verglichen worden waren, so hat Kessler sie vergleichenden Prüfungen unterworfen, wobei es sich zeigte, dass diese Säuren eigenthümliche Charactere besitzen, selbst wenn sie mit einander gemengt vorkommen, und dass folglich die Tetrathionsäure nicht, wie es einmal hypothetisch aufgestellt worden ist, erhalten werden kann, wenn man Trithionsäure und Pentathionsäure in gehörigen Portionen mit einander vermischt.

Freie Trithionsäure und trithionsaures Kali werden beim Kochen zersetzt in Schwefel, schweflige Säure und in schwefelsaures Kali, und diese Zersetzung wird durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure beschleunigt. Schwefelwasserstoff wird nicht dabei entwickelt. Vermischt man aber das trockne Salz mit concentrirter Salzsäure, so entwickelt sich doch so viel davon, dass ein mit essigsaurem Bleioxyd getränktes Papier dadurch geschwärzt wird. Die Lösungen von tetrathionsaurem Kali oder von der freien Säure widerstehen dagegen der Zersetzung beim Kochen; setzt man aber Salzsäure hinzu, so entwickeln sie doch auch ein wenig Schwefelwasserstoff. Die Pentathionsäure verhält sich eben so. Die beiden letzteren Säuren entwickeln erst schweflige Säure, wenn sie sehr concentrirt worden sind. Trithionsaures und tetrathionsaures Kali vertragen eine Temperatur von $+ 125^{\circ}$, ohne zersetzt zu werden, aber bei $+ 130^{\circ}$ geben sie Schwefel und schweflige Säure.

Wird die Trithionsäure oder das Kalisalz derselben gekocht, so bekommt man dithionigsaures und schwefelsaures Kali. Nach beendigtem Kochen erhält man mit essigsaurem Bleioxyd keinen schwarzen Niederschlag, was aber stattfindet, wenn man die anderen Säuren auf dieselbe Weise behandelt.

Erhitzt man die Trithionsäure mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so wird sie zersetzt, indem sich Schwefelkupfer bildet, was bei den anderen Säuren nach anhaltendem Kochen stattfindet.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit der Trithionsäure einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, während die anderen Säuren damit gelbe Niederschläge bilden, die sich erst beim Kochen langsam schwärzen.

Quecksilberchlorid fällt die Trithionsäure mit weisser und die anderen Säuren mit gelber Farbe. Diese Niederschläge sind Verbindungen von HgS mit HgCl. Plessy's Angabe, nach welcher die Trithionsäure mit HgCl einen blauen und die Tetrathionsäure gar keinen Niederschlag bilde, hat Kessler nicht bestätigen können.

Cyanquecksilber gibt mit allen Polythionsäuren gelbe Niederschläge, die sich von selbst allmälig in der Kälte schwärzen, was in der Siedhitze sogleich stattfindet. Neutrale tetrathionsaure Salze geben jedoch erst nach einigen Tagen einen Niederschlag.

Uebersättigt man in der Kälte die Trithionsäure oder Tetrathionsäure mit Ammoniak, und setzt man dann eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd oder von Cyanquecksilber hinzu, so verändern sie sich nicht. Behandelt man die Pentathionsäure auf dieselbe Weise, so entsteht eine braune Färbung, die allmälig dunkler wird, und zuletzt setzt sich Schwefelsilber oder Schwefelquecksilber ab.

Sucht man auf diese Reactions-Verhältnisse gestützt nach dualistischen Ansichten die Paarlinge aufzustellen, woraus die Polythionsäuren des Schwefels zusammengesetzt sind, so stösst man, wie es scheinen will, unwillkürlich auf die Frage, ob nicht Wasserstoff

darin enthalten seyn könnte: Existirt ein solcher Gehalt an Wasserstoff darin, so kann auch Schwefelwasserstoff als solcher mit einem oder mit einigen Oxydationsgraden des Schwefels, welche für sich existiren, gepaart seyn. So lange in den hier in Rede stehenden Säuren ein solcher Gehalt an Wasserstoff nicht mit aller Sorgfalt erforscht und dabei derselbe entweder gefunden oder als abwesend erkannt worden ist, muss immer vermuthet werden können, dass diese Säuren zur Erklärung ihrer Verbindungen mit Basen also mit Grund einer bis jetzt noch nicht erforschten Verbindungsweise angehören, welche wir in einigen Fällen beobachtet haben, und wofür ich als Beispiel das Kalisalz anführen will, welches von Cloëz und Bouquet[1]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von zweifach-arseniksaurem Kali dargestellt worden ist.

Schweflige Säure mit Wasser.

Die Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser ist Gegenstand einiger Untersuchungen von Pierre[2]) und von Döpping[3]) gewesen. Die von de la Rive zuerst bemerkte feste Verbindung von diesen beiden Körpern haben wir in Folge einer von demselben ausgeführten unvollständigen Analyse bis jetzt als der Formel $\ddot{S} + 14\dot{H}$ entsprechend angesehen. Pierre bereitete diese Verbindung auf die Weise, dass er gleichzeitig schwefligsaures Gas und Wasserdampf in ein Gefäss leitete, welches bis zu — 6° bis — 8° abgekühlt worden war, und er bekam dadurch eine reichliche Menge von durchsichtigen Krystallen, welche im Ansehen dem Salpeter sehr ähnlich waren

1) Berzelius' Jahresb. 1846, S. 255.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 416.
3) Journ. für pract. Chemie XLIV, 255.

und welche 24,2 Procent schweflige Säure und 75,8 Procent Wasser enthielten. Da sie zu Eis erstarrtes Wasser mechanisch eingeschlossen enthalten konnten, so wurden sie auf die Weise gereinigt, dass er sie mehrere Male umschmolz und von Neuem bei 0° anschiessen liess, und zwar in einer mit schwefligsaurem Gas erfüllten Atmosphäre. Dadurch erhielt er zuletzt Krystalle, welche aus 27,93 Procent schwefliger Säure und 72,07 Procent Wasser bestanden, welches Resultat der Formel $\ddot{S} + 9\dot{H}$ entspricht. Diese Krystalle sind in ihrem doppelten Gewicht Wasser auflöslich, specifisch schwerer als dieses, und sie können ziemlich lange in der Luft aufbewahrt werden, ohne dass sie Sauerstoff daraus absorbiren, was dagegen so leicht stattfindet, wenn die schweflige Säure sich in Wasser aufgelöst befindet. Sie schmelzen bei + 4° und bei + 20° bis + 25° werden sie mit Heftigkeit zersetzt, indem sie viel schweflige Säure abgeben. Alkohol löst sie in geringerer Menge auf als Wasser. Pierre hat ferner gefunden, dass wasserfreie schweflige Säure bei gewöhnlichem Luftdruck und bei — 10° nicht viel Wasser aufnimmt, und schüttelt man sie bei + 10 — 12° mit Wasser, so nimmt dieses nicht mehr als 0,005 seines Gewichts auf.

Döpping hat die feste Verbindung von schwefliger Säure und Wasser ziemlich auf dieselbe Weise dargestellt, aber er hat sie nicht gereinigt, weshalb er sie nicht eben so reich an schwefliger Säure bekam. Die von ihm analysirte Verbindung schmolz bei — 1 bis 2°; aber er vermuthet, dass noch eine andere Verbindung existirt, welche bei — 6 bis 7° auskrystallisirt, nachdem daraus die erstere angeschossen ist.

Neue Modification des Phosphors.

Der rothe Zustand, welchen man öfter beim Phosphor angetroffen hat, und von dem einige Chemiker glaubten, dass er von gebildetem Phosphoroxyd herrühre, während Berzelius der Ansicht war, dass er von einer eigenthümlichen allotropischen Modification des Phosphors ausgemacht werde, ist Gegenstand schöner Versuche von Schrötter[1]) gewesen, durch welche er Berzelius' Erklärung als die wahre erkannt hat. Anfänglich bereitete Schrötter diese Modification des Phosphors durch Einwirkung des Lichts, wobei er fand, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur selbst in den trocknen Gasen von Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff gebildet wird. Nachher fand er, dass der Einfluss des Lichts für die Bildung derselben nicht nothwendig ist, sondern dass sie auch durch die Mitwirkung von Wärme hervorgebracht werden kann, und dass die Bildung schon bei + 226° beginnt, wiewohl sie am raschesten zwischen + 240 und 250° stattfindet. Schmilzt man den gewöhnlichen Phosphor in dieser Temperatur, so sinkt die neue Modification in dem Maasse, als sie sich bildet, darin zu Boden, und nach 48 bis 60 Stunden lang fortgesetzter Erhitzung hat sich ein ziemlich starker Niederschlag davon gebildet. Setzt man dann nach dem Erkalten 50 bis 60° warmes Wasser hinzu, so schmilzt der noch übrige Phosphor, und man kann daraus auf gewöhnliche Weise corallrothe Phosphorstangen formiren, welche aber hart, spröde und so leicht entzündlich sind, dass sie sich von selbst entzünden, wenn man sie selbst bei einer Temperatur unter 0° abbricht.

Dass der auf diese Weise gebildete rothe Phosphor nichts anderes als eine allotropische Modification des

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 406.

Phosphors ist, hat Schrötter dadurch bewiesen, dass er ihn bis zur Destillation erhitzte, welche bei einer nicht viel höheren Temperatur geschieht, als bei welcher sich der rothe Phosphor bildet, und dass er dann zu dem gewöhnlichen Phosphor reducirt übergeht. Hierbei bemerkte Schrötter, dass aller Phosphor, welcher mehrere Male destillirt worden ist, sich von dem gewöhnlichen dadurch unterscheidet, dass er in einer niedrigeren Temperatur flüssig bleibt, und dass er sich selbst 36 Tage lang flüssig erhalten kann in einer Temperatur, welche zuweilen niedriger als — 5° war. Er erstarrt nicht eher, als bis er von zerstreutem Lichte getroffen wird, wobei er dann zugleich anfängt sich zu färben.

Schrötter fand, dass sich die rothe Modification des Phosphors unter einem niedrigen Barometerdruck langsamer bildet, und er glaubt, dass dieses davon herrühre, dass er in einem solchen Falle früher koche. Er hat auch die Siedepunkte unter einem verschiedenen Drucke beobachtet und sie gefunden, wie die folgende Uebersicht ausweist:

Druck in Millimetern.	Siedepunkt des Phosphors.
120	165°
173	170°
204	180°
266	200°
339	209°
359	218°
393	226°
514	230°.

Schrötter hat gefunden, dass sich der rothe Phosphor von dem gewöhnlichen durch Schwefelkohlenstoff scheiden lässt, indem dieser den letzteren auflöst, aber nicht den ersteren. Hat sich die rothe

Modification zu einem Kuchen angesammelt, so muss dieser vor der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff pulverisirt werden. Nach dem Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff muss er dann noch auf die Weise gereinigt werden, dass man ihn mit einer kaustischen Kalilauge von 1,3 specifischem Gewicht kocht und zuletzt mit einer sehr verdünnten Salpetersäure behandelt.

Der so erhaltene Phosphor ist nach dem Trocknen vollkommen unkrystallinisch und von rother Farbe, deren Intensität von scharlachroth bis carminroth variirt, zuweilen kann er selbst schwarz erscheinen. Beim Erhitzen unter Wasser wird seine Farbe dunkler, indem sie in Violett übergeht. Bei + 10° ist sein specif. Gewicht = 1,964, während das specif. Gewicht des gewöhnlichen Phosphors bei derselben Temperatur nach Schrötter = 1,840 — 1,826 ist.

Er kann in der Luft aufbewahrt werden, ohne dass er sich verändert, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Petroleum und Phosphorchlorür, aber dagegen löst er sich in geringer Menge in Terpenthinöl und in allen solchen Flüssigkeiten, welche einen höheren Siedepunkt haben. Durch Abkühlen der letzteren kann er jedoch nicht in seiner rothen Modification wieder erhalten werden.

Mit Schwefel vereinigt sich der rothe Phosphor nicht bei + 112°, aber bei + 230° findet eine Vereinigung statt, jedoch ohne Feuer-Erscheinung, und der Schwefel enthält dann nach dem Erkalten nur wenig davon.

Chlor wirkt schon in der Kälte darauf ein und bildet damit die gewöhnlichen Verbindungen, aber es entwickelt sich dabei kein Licht, wenn man ihn nicht damit erwärmt. Beim Zusammenreiben mit chlorsau-

rem Kali detonirt er mit Lichterscheinung, und erhitzt man ihn damit, so entsteht eine wiewohl weniger lebhafte Detonation bei einer Temperatur, in welcher das Salz schmilzt. Setzt man Schwefelsäure zu Wasser, worin der rothe Phosphor aufgeschlämmt ist, so wird dieser angegriffen, aber ohne Lichterscheinung.

Brom greift den rothen Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur an und bildet damit unter Lichterscheinung Bromphosphor. Jod wirkt erst bei Unterstützung von Wärme darauf ein, und es bildet dann damit, wiewohl ohne Lichterscheinung, theils ein orangegelbes Superjodid und theils ein scharlachrothes, weniger flüchtiges und krystallinisches Superjodür.

Kaustisches Kali, besonders in concentrirter Form löst den rothen Phosphor im Sieden unter Entwickelung von nicht selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas auf. Der fein zertheilte Phosphor erleidet dabei wiewohl langsam eine Farben-Veränderung, indem er zuerst braun und dann schwarz wird. Vermischt man diesen schwarzen Phosphor mit gewöhnlichen Phosphor, so kann man durch Zusammenschmelzen derselben eben so schwarze Phosphorstangen erhalten, wie die, welche durch rasches Abkühlen von gewöhnlichem Phosphor nach Thenard's Methode erhalten werden.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst im Sieden darauf ein und zwar unter Entwickelung von schwefliger Säure. Salpetersäure oxydirt ihn, aber reibt man ihn mit Salpeter zusammen, so wirkt dieser erst in der Wärme darauf ein, das Gemisch entzündet sich dann, aber ohne Explosion.

Eine Lösung von Chromsäure in Wasser wirkt selbst concentrirt und in der Wärme nicht darauf ein. Reibt man feste Chromsäure damit zusammen, so oxy-

dirt er sich mit Feuer-Phänomen, aber ohne Explosion. Erhitzt man das Gemisch von beiden, so ist die Einwirkung bedeutend gewaltsamer. Reibt man trocknes saures chromsaures Kali mit rothem Phosphor zusammen, so findet eine Verbrennung statt, aber ohne Explosion, wiewohl diese damit in der Wärme stattfindet. Der rothe Phosphor wird nicht von einer Lösung des sauren chromsauren Kali's angegriffen, selbst wenn man ein wenig Schwefelsäure hinzufügt; erhitzt man aber ein solches Gemisch, zu welchem rother und gewöhnlicher Phosphor angewandt worden ist, so wird der letztere auf Kosten der Chromsäure aufgelöst, während der rothe Phosphor in einem sehr fein zertheilten Zustande ungelöst zurückbleibt. Diese Methode kann also in vielen Fällen zur Reinigung des rothen Phosphors angewandt werden.

Der rothe Phosphor entzündet sich beim Zusammenreiben mit Mangansuperoxyd nicht, aber dieses geschieht beim Erwärmen, wiewohl ohne Explosion.

Wird rother Phosphor mit Bleioxyd zusammen gerieben oder erhitzt, so entzündet er sich mit schwacher Decrepitation. Braunes Bleisuperoxyd entzündet denselben beim Zusammenreiben, so dass er mit Flamme verbrennt, und beim Erwärmen damit findet eine gewaltsame Detonation statt.

Silberoxyd entzündet ihn beim Erhitzen ohne Explosion.

Kupferoxyd wirkt beim Zusammenreiben nicht darauf ein, aber in der Wärme verbrennt er damit, jedoch ohne Detonation.

Quecksilberoxyd oxydirt ihn in der Kälte langsam.

Mit Zucker und anderen organischen Stoffen kann er zusammen gerieben werden, ohne dass er sich verändert.

Der rothe Phosphor fällt kein Metall aus seiner Auflösung.

Schrötter glaubt, dass viele von den Praeparaten, welche bisher für Phosphoroxyd gehalten worden sind, nur von dieser Modification des Phosphors ausgemacht worden sind, und dasselbe glaubt er auch von dem Körper, welcher bisher als Phosphorkohlenstoff betrachtet worden ist.

Hat der Phosphor einen Geruch?

Schönbein[1]) hat die Frage: ob der Phosphor einen Geruch besitze? einer genaueren Prüfung unterworfen. Da der Phosphor keinen Geruch zeigt, wenn man ihn in einer Sauerstoff-freien Atmosphäre hat abdunsten lassen, so zieht er daraus den Schluss, dass dem Phosphor ein Geruch mangelt, und dass der Geruch, welchen man von ihm bis jetzt anzunehmen geglaubt hat, davon herrühre, dass sich bei den Versuchen, die man darüber angestellt habe, ausser anderen Oxydationsproducten auch das mit einem starken Geruch ausgestattete Ozon gebildet hätte.

Im Zusammenhang mit dem Phosphor hat Schönbein auch das Arsenik untersucht, welchen er in dieser Hinsicht auch dem Phosphor sehr ähnlich fand. Er fand, dass das Arsenik nur dann riecht, wenn es Gelegenheit hat, sich zu oxydiren, und dass es, gleichwie der Phosphor, die Eigenschaft besitzt, in einer niedrigen Temperatur zu leuchten, wiewohl dieses Leuchten, welches durch eine langsame Oxydation bedingt ist, beim Arsenik erst in der Temperatur des siedenden Wassers beginnt.

Andere Eigenschaften des Phosphors.

Dessains[2]) hat ebenfalls einige Versuche mit Phosphor angestellt und dabei gefunden, dass die Er-

1) Poggend. Ann. LXXV, 377.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 43.

starrungs-Temperatur desselben + 44,°2 ist (unter gewissen Umständen kann er sich jedoch noch bei + 22° flüssig erhalten), dass die specifische Wärme des Phosphors zwischen 0° und + 100°, also sowohl im flüssigen als auch festen Zustande gleich und zwar = 0,2 ist, und dass er eine latente Wärme von 5°,4 hat.

Kohlenstoff. Schönbein[1]) hat einige Reactions-Versuche über das Verhalten der Kohle zu Chlor, Brom, Jod, Chlorkalk und sogenannter Untersalpetersäure angestellt, woraus sich aber kein Auszug machen lässt. Da er zu beabsichtigen scheint, diese Untersuchung ausführlicher zu verfolgen, so dürfte ich in Zukunft wohl Gelegenheit erhalten, darauf wieder zurückzukommen.

Oxalsäure. L. Thompson[2]) hat das Verhalten bei der Bildung der Oxalsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker genauer untersucht. Es fand es dabei sehr vortheilhaft, eine Salpetersäure von 1,245 specifischem Gewicht dazu anzuwenden, und auf 100 Theile trocknen Zucker 656½ Theil davon zu nehmen. Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Zucker lässt man am zweckmässigsten bei + 51° vor sich gehen, und man erhält dann 104¼ Theil krystallisirter Oxalsäure, während 77 Theile Kohlensäure entwickelt werden. Ist die Salpetersäure stärker, so entwickelt sich auch Formylsäure. Da die Kohlensäure und Oxalsäure gleiche Quantitäten Sauerstoff enthalten, so erklärt er den Process ihrer Bildung auf folgende Weise:

$$C^{12}H^{11}O^{11} + 7\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} = 3(\dddot{C} + 3\dot{H}) + 2\dot{H} + 7\ddot{N} + 6\ddot{C},$$

welches Verhältniss auch nahe zu mit den Proportionen Zucker, Salpetersäure und Schwefelsäure über-

1) Poggend. Ann. LXXIII, 326.

2) Buchn. Repert. I, 383.

einstimmt, die man in Fabriken zur Bereitung der Oxalsäure anwendet. Inzwischen entspricht diese Erklärung des Processes nur dem Endresultat, weil es hauptsächlich das Stickoxyd ist mit einer nur geringen Einmengung von Kohlensäure, welches im Anfange der Operation entwickelt wird.

Reaction auf Cyanwasserstoffsäure.

Taylor [1]) gibt an, dass man zur Entdeckung der geringsten Quantitäten von Cyanwasserstoffsäure in medicolegalen Fällen am zweckmässigsten auf folgende Weise verfährt: Der Gegenstand, welcher auf Cyanwasserstoffsäure untersucht werden soll, wird auf ein Uhrglas gelegt, dasselbe mit einem ähnlichen Uhrglas bedeckt, auf welches ein Tropfen Schwefelammonium gebracht worden ist. Nach einigen Minuten nimmt man das obere Uhrglas ab, verdunstet den darauf befindlichen Tropfen bis zur Trockne und setzt ein wenig Eisenchlorid hinzu, wo denn in Folge des gebildeten Schwefelcyans eine blutrothe Färbung entsteht.

Schwefelkohlenstoff.

Chandelon [2]) hat einen eigenen Apparat beschrieben, um den in den letzteren Zeiten immer mehr angewandten Schwefelkohlenstoff im Grossen darzustellen. Der Apparat besteht aus einem Cylinder von Gusseisen von 30 Centimeter Durchmesser und 70 Centimeter Höhe, welcher unten seitwärts mit einem Rohr versehen ist, welches 5 Centimeter inneren Durchmesser und 28 Centimeter Höhe hat, und welches mit einem wohl eingeschliffenen Stöpfel verschlossen werden kann. Auf den oberen Hals des Cylinders ist ein kleiner Helm eingerieben, welcher wohl schliesst, und welcher mit einem Ableitungsrohr von 1^m,85 Länge versehen ist. Dieses Rohr steht mit einem aus Zink

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXV, 263.
2) Journ. de Pharm. XIV, 187.

verfertigten Abkühler von $0^m,37$ Höhe und $0^m,35$ Durchmesser in Verbindung, unter welchem ein Gefäss mit etwas Wasser gestellt worden ist.

Dieser Cylinder wird mit geglühten Holzkohlen angefüllt, dann bis zum Braunglühen erhitzt und nun Schwefel allmälig durch das Rohr hineingebracht, indem man dieses nach jeder hineingeschobenen Portion wieder verschliesst. Auf diese Weise hat er aus 2 Kilogrammen Kohle und 12 bis 15 Kilogrammen gewöhnlichem Stangenschwefel ungefähr 6 Liter rohen Schwefelkohlenstoff in Zeit von 6 — 7 Stunden dargestellt.

Allotropie des Chlors.

Die zuerst von Draper[1]) bemerkten Verschiedenheiten des Chlors, je nachdem es dem Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt gewesen ist oder nicht, haben im Laufe dieses Jahrs neue Erweiterungen erhalten durch einige Untersuchungen von Favre und Silbermann[2]), angestellt um diesen Gegenstand zu erforschen und worüber vorläufige Mittheilungen bekannt gemacht worden sind. Favre und Silbermann haben die Wärmequantitäten bestimmt, welche durch Vereinigung des Chlors, welches dem Einfluss des Sonnenlichts theils ausgesetzt und theils nicht ausgesetzt gewesen war, mit Kali entwickelt werden. Dabei fanden sie, dass das Chlor, welches dem Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt gewesen war, mehr Wärme entwickelt, wie das, welches diesen Einfluss nicht erfahren hatte, nämlich so, dass wenn 1 Gramm des ersteren 478,85 Wärme-Einheiten gab, 1 Gramm des letzteren nur 439,7 Wärme-Einheiten hervorbrachte. Der Unterschied ist also = 39,15. Wird

1) Berzelius' Jahresb. 1845, S. 57, 1846, S. 68 und 1847, S. 136.

2) Compt. rend. XXVII, 362.

die erstere Zahl (478,85) mit dem Aequivalentgewicht des Chlors multiplicirt, so erhält man die Hälfte von der Verbrennungswärme des Wasserstoffs.

Favre und Silbermann haben ferner einige Versuche angestellt, um den Einfluss der verschiedenen Farbenstrahlen im Sonnenspectrum auf ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff zu bestimmen. Aus diesen Versuchen ziehen sie den Schluss, dass diese Wirkung an verschiedenen Tageszeiten eine ungleiche sey, und dass sie am grössten ist des Morgens bei den Strahlen H, des Mittags bei G und des Nachmittags bei F.

Königswasser.

Gay-Lussac [1]) hat eine schöne Untersuchung über das Königswasser bekannt gemacht. Nachdem er sowohl die älteren darüber angestellten Untersuchungen als auch die danach aufgestellten Resultate kritisch durchgegangen hat, geht er zur Beschreibung seiner eignen Versuche über. Vermischt man 1 Volum Salpetersäure mit 3 Volumen Salzsäure und bringt man das Gemisch in ein Wasserbad, welches allmälig erwärmt wird, so kann nach vorhergehendem Trocknen mit Chlorcalcium durch Abkühlen des entwickelten Gases ein Liquidum condensirt werden, welches bei — 7° siedet, und welches eine dunkle citronengelbe Farbe hat, während dabei gasförmiges Chlor weggeht. Baudrimont, welcher früher dieses Liquidum analysirte, giebt an, dass die Zusammensetzung desselben durch die Formel $\text{N}O^3\text{Cl}^2$ ausgedrückt werden könne, und er nennt es Chlorsalpetersäure, weil 2 Aequivalente Chlor darin 2 Atome Sauerstoff substituiren, welche aus der Salpetersäure ausgetreten seyn sollten. Diese Chlor-Substitution gibt jedoch keine Re-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 203.

chenschaft von der Entwickelung von Chlor während der Operation. Gay-Lussac fand, dass dieses Liquidum durch Wasser zersetzt wird in Chlorwasserstoffsäure und in Stickoxyd, und machte von diesem Verhalten eine Anwendung, um dasselbe quantitativ zu analysiren. Bei 2 Versuchen fand er darin 69,45 und 69,55 Proc. Chlor, was der Formel $\mathrm{NO^2Cl^2}$ entspricht, die einen Gehalt von 70,27 Procent Chlor voraussetzt. Diese Verbindung ist so beschaffen, dass sie in Gasform gleiche Volumina von Chlor und Stickoxyd enthält, und in Folge dieser Zusammensetzung

Chloruntersalpetersäure.

nennt sie Gay-Lussac *Chloruntersalpetersäure,* wiewohl er mit einer gewissen Verwahrung diesen Namen anzunehmen scheint. Natürlicherweise ist auch dieser Name nur bei Huldigung der Substitutions-Ansichten annehmbar, und räumt derselbe zugleich auch die Existenz der Säure = $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ als eine selbstständige Verbindung ein, die aber wohl noch als problematisch anzusehen seyn dürfte, so lange nicht die Salze derselben genauer erforscht und dabei nicht als Doppelsalze von $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ und von $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ erkannt worden sind. Da es mir inzwischen unbekannt ist, dass dafür haltbare Beweise vorgelegt worden sind, und da wir deshalb aus einem doppelten Grunde nicht auf die Annahme der oben angeführten Benennung eingehen können, so glaube ich, dass der richtige Name für diese Verbindung bis auf Weiteres ein rein empirischer werden

Stickstoffbioxychlorid.

muss, nämlich *Stickbioxychlorid,* und dieses um so viel mehr, da die dualistische Formel = $(\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}) + (\mathrm{NCl^5} + \mathrm{NCl^3})$, welche eine 4 Mal so grosse Anzahl von einfachen Atomen einschliesst, die Existenz einer Verbindung von Stickstoff mit Chlor voraussetzt, welche noch nicht isolirt dargestellt worden ist. Aller-

dings würde man sich hier gerne die Frage vorlegen, ob nicht die richtige Formel $= \dddot{\overline{N}} + \overline{N}Cl^3$ seyn könnte, und ob nicht der gefundene geringere Gehalt an Chlor darin seinen Grund habe, dass der so leicht zersetzbare Chlorstickstoff während der Operation eine theilweise Veränderung erlitten hätte? Aber diese Formel, welche zu sehr von dem gefundenen Chlorgehalt abweicht, kann gegenwärtig noch keine andere Gültigkeit haben, wie jede andere Frage, ungeachtet sie eine gewisse Uebereinstimmung mit einer anderen Zusammensetzung darbietet, welche wir gleich nachher kennen lernen werden.

Wird inzwischen das Königswasser unter ungleichen Umständen bereitet, so können sich auch Flüssigkeiten von sehr verschiedener Zusammensetzung bilden. Gay-Lussac führt an, dass er sowohl durch Vermischen von Kochsalz mit Salpetersäure als auch beim Auflösen von Gold in Königswasser eine Verbindung erhalten habe, deren Zusammensetzung er mit der Formel $\overline{N}O^2Cl$ ausdrückt, wofür ich aber die Formel $2\dddot{\overline{N}} + \overline{N}Cl^3$ aufstelle.

Dass das Liquidum, welches aus Königswasser condensirt werden kann, von einem Gemisch ausgehen wird, hat Gay-Lussac ferner dadurch bewiesen, dass er verschiedene Portionen von dem Gas durch Schütteln mit metallischem Quecksilber analysirte, welches dabei in Quecksilberchlorür verwandelt wurde unter Abscheidung eines anderen Gases, welches nach Gay-Lussac stets (?) nur Stickoxydgas seyn soll. Er bekam nämlich von 100 Theilen der verschiedenen Gasportionen 41 bis 75 Theile Stickoxyd.

Chlorsalpetrige Säure.

Die Verbindung $\overline{N}O^2Cl$ oder $2\dddot{\overline{N}} + \overline{N}Cl^3$, welche Gay-Lussac *chlorsalpetrige Säure* nennt, die aber

Zweifach-salpetrigsaures Stickstoffsuperchlorür.

eigentlich *zweifach-salpetrigsaures Stickstoffsuperchlorür* heissen muss, hat er synthetisch auch auf die Weise bereitet, dass er ein in den entsprechenden Proportionen von Chlor und Stickoxyd bereitetes Gemisch auf — 15° bis — 10° abkühlte, wobei es sich zu einem dunkelrothen Liquidum condensirte. Ungeachtet die Verbindung NO^2Cl^2 flüchtiger ist, als diese, so können sie doch nicht durch Behandlung der aus dem Königswasser condensirten Flüssigkeit mit einer hinreichenden Schärfe von einander getrennt werden. Die Verbindung NO^2Cl^2 wird durch Wasser zersetzt in Chlorwasserstoffsäure und in rauchende Salpetersäure, während die Verbindung $2\dddot{N} + NCl^5$ ebenfalls diese Producte mit Wasser hervorbringt, aber unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickoxydgas.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Gas von NO^2Cl^2 mit Leichtigkeit und mit grüngelber Färbung absorbirt, indem Chlor und Chlorwasserstoffsäure frei werden. Setzt man dann Wasser hinzu, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Stickoxydgas. Leitet man das Gas in Schwefelsäure, welche $1\frac{1}{2}$ Atom Wasser enthält, so nimmt diese zwar die salpetrige Säure auf, aber die Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich dabei in reichlicher Menge. Auf dieselbe Weise verhält sich auch NO^2Cl.

Gay-Lussac widerspricht der von E. Davy und von Baudrimont aufgestellten Annahme, dass das Königswasser nur in Folge der Chloruntersalpetersäure wirke, welche einen Bestandtheil darin ausmacht. Nach seiner Ansicht wirkt es nur in Folge des darin enthaltenen freien Chlors. Mir scheint, dass die Wirksamkeit desselben gleichzeitig abhängt sowohl von dem freien Chlor als auch von der Leichtigkeit, womit das in den Verbindungen vorhandene

NCl^5 zunächst in Gestalt von $\dddot{N}$ austritt und darauf für sich zersetzt wird.

Zuletzt berichtigt Gay-Lussac eine Angabe von H. Davy, nach welcher nämlich ein Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und der stärksten rauchenden Salpetersäure kein Gold auflösen soll. Gay-Lussac hat dagegen gefunden, dass Gold von einem solchen Gemisch sehr gut aufgelöst wird. Ausserdem giebt Gay-Lussac an, dass Silber, Quecksilber, Kupfer, arsenige Säure, Phosphor und Eisenchlorür Stickoxydgas entwickeln, wenn man sie mit Königswasser behandelt, dass Zinn und alle Metalle, welche Wasser zersetzen, sich ohne Gas-Entwickelung und mit Bildung von Ammoniak darin auflösen, und dass Zinnchlorür daraus Stickoxydul entwickelt.

Specifische Wärme des Broms.

Andrews[1]) hat die specifische Wärme des Broms zu 0,1071 bestimmt, welche Zahl besser mit der übereinstimmt, welche nach anderen Verhältnissen dafür berechnet werden kann, wie dieses mit der Zahl der Fall ist, welche vorher dafür gefunden wurde. Ausserdem stimmt diese Zahl mit der überein, welche aus Regnault's Bestimmungen der specif. Wärme von einigen Bromüren abgeleitet werden kann. Andrews zieht daraus den Schluss, dass das von mehreren Chemikern für das Brom angenommene Atomgewicht (welches dasselbe ist, wie nach den Berzelius'schen Atomgewichten für ein Doppelatom) halbirt werden müsse, und dass also Berzelius' Atomgewichtszahl die richtige ist.

Kiesel-Chlorosulfid.

Pierre[2]) hat nun ausführlicher die Phänomene beschrieben, welche bei der Einwirkung von Schwe-

1) Chem. Soc. Quaterly Journal, I, 18.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 286.

felwasserstoff auf Chlorsilicium stattfinden, so wie auch die Bildung des Kieselchlorosulfids, welches im vorigen Jahresberichte S. 50 angeführt wurde. Da Pierre das gereinigte Kieselchlorosulfid nach den Substitutions-Ansichten nach der Formel $SiClS$ zusammengesetzt betrachtet, die wir jedoch in $2SiCl^3 + SiS^3$ umsetzen zu müssen glauben, so versuchte er, durch Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf Chlorsilicium eine Verbindung hervorzubringen, deren Zusammensetzung nach ihm der Formel $SiClS^2$, aber nach anderen Ansichten der Formel $SiCl^3 + 2SiS^3$ entsprechen würde. Er bekam dabei zwar eine Verbindung, welche weniger Chlor enthielt, wie die bereits bekannte, aber doch weit mehr als aus der erzielten Zusammensetzung folgen würde. Nach einer unvollständigen Analyse, wobei nur der Chlorgehalt bestimmt wurde, bekam er ein Resultat, welches nahe mit der Formel $SiCl^3 + SiS^3$ übereinstimmt, der aber Pierre keine besondere Aufmerksamkeit schenkt, weil er sie nach einem anderen theoretischen Gesichtspunkte betrachtete. Er hält sie nämlich für nichts anderes als für ein Gemenge von zwei verschiedenen Kieselchlorosulfiden, und er behandelte sie theils mit Weinalkohol und theils mit Holzalkohol, um sie von einander zu trennen. Aber er bekam dadurch ätherartige Producte, die nicht weiter genauer studirt wurden.

Schwefelkiesel. Wenn man bei der Rectification des rohen Kieselchlorosulfids die Operation unterbricht, wenn der Rückstand in der Retorte dick geworden ist und anfängt Gas zu entwickeln, so hat dieser eine hellgraue Farbe, und er ist nun ein Gemisch von Schwefel Schwefelkiesel und Kieselchlorosulfid. Wird dieses Gemisch vorsichtig in einer Atmosphäre von Stickgas

erhitzt, so kann man die fremden Körper abdestilliren und als Rückstand reinen *Schwefelkiesel* erhalten, welcher durch Wasser mit Heftigkeit in Kieselsäure und in Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Atomgewicht des Kiesels.

Hierbei hat Pierre auch die Frage genauer behandelt, ob die Kieselsäure als $\dot{Si}$ oder als $\ddot{Si}$ oder als $\dddot{Si}$ betrachtet werden müsse? Da er hierbei erkennt, dass die Formel für das Kieselchlorosulfid nach den Substitutions-Ansichten bei der Annahme anderer Atomgewichte für den Kiesel, als aus der Formel $\dddot{Si}$ folgt, viel complicirter werden würde, so betrachtet er auch diese Formel = $\dddot{Si}$ als die richtige und gibt in Folge desselben dem Berzelius'schen Atomgewicht für den Kiesel den Vorzug.

Kopp [1]), welcher aus seinen Prüfungen der Siedepunkte von Flüssigkeiten den Schluss ziehen zu können glaubt, dass wenn Chlor durch Brom ersetzt wird, sich der Siedepunkt für jedes Atom einer solchen Substitution um 32°C erhöhe, hat gezeigt, dass die Angabe über die Siedepunkte von Chlorkiesel und von Bromkiesel ebenfalls die Annahme von Berzelius unterstützen, dass die Kieselsäure aus 1 Atom Kiesel und 3 Atomen Sauerstoff zusammen gesetzt sey. Pierre giebt nämlich an, dass Chlorkiesel bei + 59° und der Bromkiesel bei + 153° siedet, so dass der Unterschied = 94° ist, was nahe zu 3 Mal die vorhin angeführte Zahl ausmacht.

Metalle. Legierungen.

Croockewit [2]) hat einige der Verbindungen untersucht, welche Metalle unter sich bilden.

Goldamalgam wird erhalten, wenn man auf nas-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 356.

2) Journ. für pract. Chem. XLV, 87 und Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII, 289.

sem Wege ausgefälltes Gold allmälig zu Quecksilber bei + 120° setzt. Wird die erhaltene Lösung nach dem Erkalten mit einem Span von Eisen umgerührt, so bemerkt man darin eine krystallinische Abscheidung, welche beim Auspressen durch Sämisch-Leder von dem überschüssigen Quecksilber befreit werden kann. Sie ist weiss, perlglänzend, hart und auf dem Bruch krystallinisch. Ihr specifisches Gewicht ist = 15,412, und ihre Zusammensetzung stimmt mit der Formel $AuHg^2$ (berechnet nach den Atomgewichten von Berzelius) überein.

Silberamalgam zeigt sich von einem sehr verschiedenen Gehalt an Quecksilber. Den sogenannten *Dianenbaum* fand Croockewit so zusammengesetzt, dass er nahezu mit der Formel $AgHg^5$ übereinstimmt. Croockewit macht von Neuem auf die schon früher bemerkte Schwierigkeit aufmerksam, durch Glühen das Quecksilber aus dem Silber vollständig auszutreiben.

Wismuthamalgam ist nach dem Entfernen des überschüssigen Quecksilbers grob-krystallinisch und von 10,45 specifischem Gewicht. Nach den Atomgewichten von Berzelius berechnet entspricht die Zusammensetzung der Formel BiHg.

Zinnamalgam ist weniger krystallinisch und weniger glänzend, als das vorhergehende. Das specifische Gewicht desselben ist = 9,38, und es enthält 47,27 Procent Zinn, was nahe der Formel Sn^5Hg^4 entspricht.

Bleiamalgam ist etwas dunkler, als das vorhergehende. Es hat 11,93 specifisches Gewicht und ist nach der Formel PbHg zusammengesetzt.

Zinkamalgam hat 10,81 specifisches Gewicht, ist zinkblauweiss, spröde, krystallinisch, wiewohl von unbestimmter Form. Der Gehalt an Zink war im Maxi-

men = 29,37 Procent, was nicht gut mit einer Formel übereinstimmt.

Cadmiumamalgam ist nach dem Auspressen des überschüssigen Quecksilbers hart und grob-krystallinisch. Es hat 12,615 specifisches Gewicht und entspricht der Formel Cd^2Hg^5.

Kaliumamalgam ist rein weiss, perlglänzend, grobkrystallinisch. Croockewit hat es analysirt und darin 1,5 bis 2 Procent Kalium gefunden, und er berechnet danach die verschiedenen Formeln KHg^{25} und KHg^{20} dafür. Diese Formeln kann man dafür jedoch wohl nicht unbedingt annehmen, und mir scheint hier vielmehr die Frage aufgeworfen werden zu müssen: kann nicht das Kalium das Quecksilber in einen anderen allotropischen Zustand, wie der gewöhnliche, versetzen?

Was andere Legierungen anbetrifft, so hat Croockewit zwar noch andere Zusammenschmelzungen in bestimmten Proportionen von Kupfer und Zinn, Zink und Blei, Zinn, Zink und Blei hervorgebracht, aber ich glaube nicht, darüber hier etwas Specielleres anführen zu müssen, da er damit keine andere Versuche angestellt hat, als die Bestimmung des specifischen Gewichts derselben, welches ausserdem nicht an einer hinreichend grossen Anzahl von wechselseitig verschiedenen Verhältnissen wiederholt worden ist, um dadurch die Frage zu entscheiden, ob nicht verschiedene bestimmte Proportionen dabei stattfinden. Man hat nämlich nach gewissen älteren Versuchen dieser Art eine Veranlassung zu der Vermuthung, dass bei den Verbindungen von Metallen unter sich in bestimmten Proportionen ein Maximum in der Contraction und andere ähnliche Erscheinungen auftreten.

Atomgewicht des Bariums.

Marignac[1]) hat das Atomgewicht des Bariums dadurch bestimmt, dass er untersuchte, wie viel aufgelöstes Silber durch ein bestimmtes Gewicht von Chlorbarium ausgefällt wird. Das dazu verwandte Chlorbarium war A) gewöhnliches im Handel vorkommendes, nachdem es aufgelöst und umkrystallisirt worden war; B) dasselbe, aber geschmolzen und vor der Umkrystallisirung aufgelöst, mit einem Strom von Kohlensäuregas behandelt und filtrirt worden; C) dasselbe, aber nachher mit Alkohol ausgezogen und noch einmal umkrystallisirt und D) dasselbe wie in C, aber noch mehr mit Alkohol ausgewaschen.

Die erhaltenen Resultate werden aus der folgenden Uebersicht ersehen:

	Silber:	Chlorbarium:	Chlorbarium für 100 Theile Silber erforderlich:	Mittel-Resultat davon:
A.	3,4445	3,3190	96,356	. . . 96,354
	3,7480	3,6110	96,345	
	6,3446	6,1140	96,362	
B.	4,3360	4,1780	96,356	. . . 96,354
	4,8390	4,6625	96,352	
C.	6,9200	6,6680	96,358	. . . 96,360
	5,6230	5,4185	96,363	
D.	5,8435	5,6300	96,346	. . . 96,367.
	8,5750	8,2650	96,384	
	4,8225	4,6470	96,361	
	6,8460	6.5980	96,777	

Marignac nimmt das Mittel-Resultat von den Versuchsreihen C und D, nach welchem 100 Theile Silber 96,365 Theile Chlorbarium zur Ausfällung bedürfen. Hiernach berechnet er das Atomgewicht für Barium zu 856,77. Man würde dabei die Frage stel-

1) Arch. ph. nat. Aug. S. 265.

len können: enthält das so ausgefällte Chlorsilber nicht etwas Chlorbarium? Dieser Einwurf findet sich in der Abhandlung nicht beantwortet.

Kalkerde.

Wittstein[1]) hat die Löslichkeit des Kalks in Wasser untersucht und bei 3 darüber angestellten Versuchen gefunden, dass 1 Theil Kalk von 730 bis 734 Theilen kaltem Wasser aufgelöst wird. Von siedendem Wasser erfordert 1 Theil Kalk dagegen 1311 bis 1570 Theile Wasser zur Auflösung. Der Niederschlag, welcher gebildet wird, wenn man Kalkwasser dem Zutritt der atmosphärischen Luft aussetzt, ist krystallinisch und besteht aus $\dot{Ca}\ddot{C}$.

Calciumoxysulfuret.

Unger[2]) hat schwefelsaure Kalkerde in einer Atmosphäre von feuchtem Wasserstoffgas geglüht und bei 3 Versuchen dieser Art gefunden, dass der dabei stattfindende Gewichtsverlust 47,29 47,55 und 47,49 Procent beträgt. Bei der Analyse des dabei gebliebenen Rückstandes wurden Resultate erhalten, nach denen derselbe nicht anders als ein Calciumoxysulfuret betrachtet werden kann, zusammengesetzt nach der Formel $12CaS + \dot{Ca}$, wofür Unger jedoch die Formel $9CaS + \dot{Ca}Ca'^3$ aufstellt, weil er nur das letztere Glied für das selbstständige Oxysulfuret von Calcium hält.

Specifisches Gewicht von $\dddot{Al}$, $\dddot{Be}$, $\dot{Mg}$, $\dot{Ni}$ und $\dot{Zn}$.

H. Rose[3]) hat das specifische Gewicht einiger Erden genauer bestimmt. Das specif. Gewicht der *Thonerde* nach dem Glühen über einer Spirituslampe ist = 3,870 bis 3,999 und nach dem Glühen in einem Windofen = 3,750 bis 3,725. In diesen beiden Fällen erwärmt sie sich jedoch, wenn man sie mit

---

1) Buchn. Repert. I, 182.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 95.

3) Poggend. Ann. LXXIV, 429.

Wasser befeuchtet. Nach dem Glühen in einem Porcellanofen ist ihr specifisches Gewicht = 3,999, wobei sie jedoch nicht im Mindesten krystallinisch geworden ist. Diese letztere Bestimmung stimmt fast vollkommen mit den Angaben überein, welche von Schaffgotsch über das specifische Gewicht von Sapphir, Rubin und dem Corund mitgetheilt worden sind, welcher nach dem Zerreiben zu einem feinen Pulver mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden war. Mit der Annahme von 641,8 als Atomgewicht und 4,0 als specifisches Gewicht wird also das Atomvolum der Thonerde = 160,45.

Die *Beryllerde* erhitzt sich nicht beim Behandeln mit Wasser, nachdem sie über einer Spirituslampe ausgeglüht worden ist. Sie wird dabei etwas krystallinisch und zeigt dann ein specifisches Gewicht von 3,027 bis 3,090. Durch Glühen in einem Porcellanofen wird sie deutlich krystallinisch und sie bekommt dabei ein specifisches Gewicht von 3,021. In Folge des Umstandes, dass man die Zahl 157 als Ausdruck des Atomvolums der Beryllerde bekommt, wenn man sie nach dem angeführten specifischen Gewicht mit der Annahme berechnet, dass die Beryllerde = $\dddot{\bar{\text{B}}}\text{e}$ ist, während die Zahl 52,3 erhalten wird, wenn man die Beryllerde = $\dot{\text{B}}\text{e}$ annimmt, so glaubt Rose, dass die Zusammensetzung der Beryllerde aus 2 Atomen Beryllium und 3 Atomen Sauerstoff (übereinstimmend mit dem Schluss, zu welchem die Verbindungen der Beryllerde mit Schwefelsäure schon früher ziemlich sichere Veranlassung gaben) als wahrscheinlicher angesehen werden muss, als die aus 1 Atom beider Bestandtheile, weil die Atomvolumzahl 157 der für die Thonerde viel näher kommt, wäh-

rend die Zahl 52,3 keine Aehnlichkeit mit einem anderen Atomvolum hat.

Die *Talkerde* hat nach dem Glühen im Porcellanofen 3,644 specifisches Gewicht. Mit Zugrundelegung der von Berzelius, jedoch zu hoch, bestimmten Atomgewichtszahl für die Talkerde wird dann das Atomvolum derselben = 71. Nach starkem Glühen löst sich die Talkerde äusserst langsam in Säuren auf.

Im Zusammenhang hiermit theilt Rose mit, dass Genth kürzlich das specifische Gewicht des Nickeloxyds untersucht und dasselbe = 6,605 gefunden habe, wonach das Atomvolum des Nickeloxyds = 71 wird. Brooks hat das specifische Gewicht des Zinkoxyds genau bestimmt, es ist = 5,6067 — 5,6570, was für dieses Oxyd ein Atomvolum von 90 giebt, welches jedoch nicht als sicher bezeichnet werden kann.

Thonerde.

Phillips[1]) hat die Bemerkung gemacht, dass Thonerdehydrat, selbst wenn man es unter Wasser aufbewahrt, in einigen Tagen die Eigenschaft bekommt, sich schwierig in Säuren aufzulösen.

Specifisches Gewicht des Selens.

Schaffgotsch[2]) hat das specifische Gewicht des Selens bestimmt. Das geschmolzene und rasch abgekühlte, glasige Selen hat 4,282 specifisches Gewicht, während das langsam abgekühlte und dann körnige 4,801 wiegt Das pulverförmige Selen, wie es aus Lösungen durch schweflige Säure mit blutrother Farbe niedergeschlagen wird, hat 4,259 specifisches Gewicht, und wird dieses gelinde erwärmt, bis es eine grauliche Farbe angenommen hat, so zeigt es 4,264 specifisches Gewicht.

---

1) Phil. Mag. XXXIII, 357.
2) Journ. für pract. Chem. XLIII, 308.

Selenchlorür. Sacc[3]) hat einige Versuche mit dem Selenchlorür gemacht. Es wurde auf die Weise bereitet, dass er trocknes Chlorgas langsam durch ein Rohr leitete, welches der ganzen Länge nach mit Selen angefüllt worden war. Das Rohr, welches von der Seite, von welcher das Gasstrom hineingeleitet wird, geneigt liegen muss, darf nicht künstlich erwärmt werden, weil die Hitze, welche durch die Bildung der Verbindung hervorgebracht wird, hinreicht, um das entstandene Selenchlorür zu verflüchtigen, welches sich dann bei der Abkühlung condensirt und in Gestalt von grossen Tropfen hinabfliesst und sich in einem vorgelegten Kolben ansammelt. Es ist sehr flüchtig, hat einen starken der Fluorwasserstoffsäure etwas ähnlichen Geruch, eine dunkel orangebraune Farbe, und es ist wenig beweglich. Wirft man es in Wasser, so bedeckt es sich mit rothen Efflorescirungen, und bleibt im Innern derselben mehrere Tage lang flüssig. In warmem Wasser erstarrt es sogleich, wobei es theilweise in metallisches Selen, selenige Säure und in Chlorwasserstoffsäure übergeht. Aber das Selen, welches dabei ungelöst bleibt, ist nicht rein, indem es beim Erhitzen sowohl selenige Säure als auch Chlorwasserstoffsäure giebt. Sacc hat mit diesem Chlorselen einige quantitative Bestimmungen ausgeführt, die aber wiederholt werden zu müssen scheinen. Nimmt man die von Berzelius für diese Verbindung gegebene Formel = Se^2Cl, so dürfte sie durch Wasser nach folgender Formel zersetzt werden:

$$2(Se^2Cl + \dot{H}) = \ddot{S}e + 2HCl + 3Se,$$

aber da Sacc niemals mehr von dem ungelösten Selen bekam als 29,5 Procent, anstatt 34,5, was sie

3) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 124.

nach der Formel geben müsste, so will es mir scheinen, dass hier eine Wahrscheinlichkeit für die Annahme vorliegt, dass dabei eigenthümliche Säuren von Selen gebildet werden, ähnlich denen, welche in den letzteren Jahren von Schwefel entdeckt worden sind.

Arseniksuperchlorür mit Ammoniak.

Pasteur [1]) glaubt, dass der weisse, pulverförmige, unkrystallisirte und geruchlose Körper = $2AsCl^5 + 7NH^3$, welcher nach Roses' Versuchen bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Arseniksuperchlorür hervorgebracht wird, nichts anderes sey, als ein Gemisch von Chlorarsenimid, Chlorammonium und Ammoniak, nach der Formel $2AsCl^5 + 7NH^3 = 2(AsClNH) + 4(NH^4Cl) + NH^3$.

Ausser dem analogen Verhalten der entsprechenden Phosphorsuperchlorür-Verbindung stützt sich Pasteur hierbei auf den Umstand, dass wenn man die ursprüngliche Arsenikverbindung in einem Rohr erhitzt, zuerst reichlich Ammoniak weggeht, worauf sie sich sublimirt und am Ende der Operation kann man deutlich Krystalle von Salmiak in dem Sublimat erkennen. Der Unterschied in der Flüchtigkeit von dem sogenannten Chlorarsenimid und dem Salmiak ist jedoch nicht so gross, dass diese durch Sublimation von einander getrennt werden könnten.

Wird Arseniksuperchlorür-Ammoniak anhaltend mit Wasser gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, während arsenige Säure und Salmiak gebildet werden. Behandelt man es dagegen damit bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme, so erwärmt es sich unter Entwickelung von Ammoniak, und überlässt man dann die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so bildet sich darin ein krystallinischer Niederschlag,

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XIII, 395.

welcher sich stark an die Wände des Glases anhängt, und welcher von regulären sechsseitigen Tafeln ausgemacht wird. Pasteur fand bei der Analyse in diesem krystallinischen Niederschlage einen Gehalt von 13,43 Procent Chlor, 58,10 Proc. Arsenik, 5,35 Proc. Stickstoff, 2,30 Proc. Wasserstoff und 20,82 Proc. Sauerstoff, und er giebt dafür (nach den Atomgewichten und den theoretischen Ansichten, welche sich an die von Laurent und Gerhard anschliessen) die Formel $ClAs^2NH^5O^{\frac{7}{2}}$ mit dem Bemerken, dass sie als ein *Biarsenite ammoniaque* betrachtet werden könne, worin ein Theil Sauerstoff durch Chlor ersetzt worden sey. Ich muss aufrichtig gestehen, dass es mir nach den darüber angegebenen Charakteren unmöglich ist, die rationelle Zusammensetzung derselben mit einiger Wahrscheinlichkeit zu enträthseln, doch will ich hypothetisch die Meinung aufstellen, ob sie nicht als $\dot{H}\ddot{\bar{A}}s + NH^4Cl\ddot{\bar{A}}s$ angesehen werden könnte, d. h. als eine mit Salmiak gepaarte arsenige Säure, deren Hälfte jedoch an Wasser gebunden ist? — Wird dieses $\dot{H}\ddot{\bar{A}}s + NH^4Cl\ddot{\bar{A}}s$ (?) mit concentrirtem Ammoniak behandelt, so verwandelt es sich in eine harte Masse, welche aus langen sechsseitigen Tafeln besteht, und welche arsenigsaures Ammoniumoxyd $= \dot{N}H^4\ddot{\bar{A}}s$ ist. Dieses Salz hat, ausser in einer stark ammoniakalischen Flüssigkeit, wenig Bestand, und es verliert in der Luft bald seinen ganzen Gehalt an Ammoniak.

Prismatische arsenige Säure.

Pasteur bemerkt hierbei im Vorbeigehen, wie er eine Methode gefunden habe, um künstlich eine arsenige Säure hervorzubringen, die nicht in der gewöhnlichen octaedrischen Form krystallisirt, sondern in der eines geraden Prisma's mit rhombischer Basis,

welche Form dem natürlichen Antimonoxyd angehört. Sie wird dadurch erhalten, dass man arsenige Säure so lange zu einer siedenden Lösung von kaustischem Kali setzt, bis sie sich nicht mehr darin auflöst. Setzt man dann Wasser zu der Lösung, so findet eine Zersetzung statt, indem sich an den Wänden des Gefässes arsenige Säure in der prismatischen Form absetzt.

[a]und [b]Antimonsäure.

Fremy[1]) hat nun in einer vollständigen Abhandlung einige der Untersuchungen veröffentlicht, welche sich im vorigen Jahresberichte, S. 59, über die Antimonsäure erwähnt finden. Fremy bemerkt, dass zwei verschiedene Antimonsäuren existiren, welche er durch die Namen Antimonsäure und Metaantimonsäure unterscheidet, aber welche ich hier mit [a]*Antimonsäure* und [b]*Antimonsäure* bezeichnen will. Die [a]Antimonsäure ist diejenige, welche hauptsächlich in ihren Verbindungen studirt worden ist, und deren Kalisalz erhalten wird, wenn man Antimon mit Salpeter verpufft. Das Hydrat dieser Säure, durch Salpetersäure aus dem Kalisalze niedergeschlagen und bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft getrocknet, ist nach der Formel ${}^{a}\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}b + 5\dot{H}$ zusammengesetzt.

Das [a]antimonsaure Kali, welches durch Glühen von 1 Theil Antimon mit 4 Theilen Salpeter erhalten wird, ist eine weisse Masse, die im Anfange in Wasser unlöslich zu seyn scheint, die aber durch anhaltendes Kochen damit allmälig aufgelöst wird. Das Salz kann nicht krystallisirt werden, sondern es bildet eine gummiartige Masse, welche nach dem Trocknen im luftleeren Raume nach der Formel $\dot{K}{}^{a}\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}b + 5\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Erhitzt man diese bis zu $+ 160^{0}$, so gehen 2 Atome Wasser daraus weg, und

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 404.

dann ist sie in kaltem Wasser unauflöslich, wiewohl sie sich durch anhaltendes Kochen damit doch auflöst.

Die ^{b}Antimonsäure wird sowohl durch Zersetzung von Antimonsuperchlorid mit Wasser als auch durch Glühen von ^{a}antimonsaurem Kali mit einem Ueberschuss an Kali erhalten und in dem letzteren Falle durch Salpetersäure ausgefällt. Die neutralen Salze der ^{b}Antimonsäure sind nach der Formel $\dot{r}^{2b}\ddot{\overline{S}}b$ und die sauren nach der Formel $\dot{r}^{b}\ddot{\overline{S}}b + \dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt. Die ^{b}Antimonsäure unterscheidet sich von der ^{a}Antimonsäure dadurch, dass sie sich in der Kälte in kaustischem Ammoniak auflöst, während die letztere darin unlöslich ist. Ihr Hydrat ist $= {}^{b}\ddot{\overline{S}}b + 4\dot{\bar{H}}$, es löst sich in einer grossen Quantität Wasser auf und wird daraus durch Säuren niedergeschlagen.

Das neutrale ^{b}antimonsaure Kali ist nach der Formel $\dot{K}^{2b}\ddot{\overline{S}}b$ zusammengesetzt, aber es hat nicht anders Bestand, als wenn ein grosser Ueberschuss an Kali vorhanden ist. Durch Wasser wird es zersetzt, indem sich ein saures Salz $= \dot{K}^{b}\ddot{\overline{S}}b$ von körniger Beschaffenheit bildet. Es bildet in Natronsalzen einen Niederschlag, was nicht der Fall ist mit dem Salz der ^{a}Antimonsäure. Dagegen wird dadurch nicht eine Lösung von Salmiak gefällt, während dieses durch das Salz der ^{a}Antimonsäure stattfindet. Im aufgelösten Zustande geht dieses Salz bald in eine Lösung von ^{a}antimonsaurem Kali über, wogegen das ^{a}antimonsaure Kalisalz durch gelindes Trocknen leicht in ^{b}antimonsaures umgesetzt werden kann, aber durch ein anhaltendes Trocknen wird es in das vorher erwähnte unlösliche Salz $\dot{K}^{a}\ddot{\overline{S}}b + 3\dot{\bar{H}}$ metamorphosirt. — Das antimonsaure Kali wird durch Glühen von 1 Theil Antimon mit 4 Theilen Salpeter in einem Tiegel ge-

bildet worauf man das ungelöste ^{a}antimonsaure Kali mit etwas kaltem Wasser auswäscht, und dann einige Stunden lang mit Wasser kocht um es aufzulösen, wobei das wegdunstende Wasser fortwährend wieder ersetzt wird. Die erhaltene Lösung wird nun unter Zusatz von kaustischem Kali im grossen Ueberschuss verdunstet, und wenn dann eine herausgenommene Probe beim Erkalten eine Krystallmasse bildet, so lässt man die Flüssigkeit erkalten und krystallisiren. Das Salz muss in trocknem Zustande aufbewahrt werden.

Wird eine Lösung von antimonsaurem Kali durch schwefelsaures Natron gefällt, so findet man nach einer gewissen Zeit in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Antimon mehr. Der krystallinische Niederschlag ist nach Meijer[1]) nach der Formel $\dot{Na}\ddot{\bar{S}}b + 6\dot{H}$ zusammengesetzt.

^{b}Antimonsaures Ammoniumoxyd wird erhalten, wenn man das Hydrat der Säure längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak behandelt. Das neutrale Salz scheint Fremy nicht isolirt zu haben, aber als er Alkohol zu einer solchen concentrirten Lösung setzte, wurde ein krystallinisches Salz abgeschieden, welches sich bei der Analyse nach der Formel $\dot{N}H^{4}{}^{b}\ddot{\bar{S}}b + 6\dot{H}$ zusammengesetzt zeigte. Es fällt Natronsalze. In der Wärme geht es bald in ^{a}antimonsaures Salz über. Kocht man es mit Wasser, so verliert es sein krystallinisches Ansehen und verwandelt sich unter Abgabe von etwas Ammoniak in ein weisses Pulver, welches ^{a}antimonsaures Salz ist, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{N}H^{4}{}^{a}\ddot{\bar{S}}b + \dot{H}$. Das ^{b}antimonsaure Ammoniumoxyd wird sowohl in

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 236.

trocknem als auch in aufgelöstem Zustande mit der Zeit in ^a^antimonsaures Salz metamorphosirt.

Das ^a^antimonsaure Ammoniumoxyd besteht nach dem Trocknen im luftleeren Raume aus $\dot{N}H^4\ddot{\ddot{S}}b + 4\dot{H}$.

Chromoxydhydrat. In dieser Abhandlung giebt Fremy gleichzeitig an, dass das in der Kälte mit kaustischem Kali ausgefällte Chromoxydhydrat nach der Formel $\dddot{\overline{Cr}} + 9\dot{H}$ zusammengesetzt ist, und dass dieses Hydrat vollkommen und mit grüner Farbe von Alkalien aufgelöst wird. Kocht man dann diese Lösung in Kali, so bildet sich ein grüner Niederschlag, welcher nun in Alkalien unauflöslich ist, und welcher nach der Formel $\dddot{\overline{Cr}} + 8\dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Chromsäure. Traube[1]) bereitet die Chromsäure auf die Weise, dass er 1 Theil saures chromsaures Kali mit $3\frac{1}{2}$ Theil concentrirter Schwefelsäure und $2\frac{1}{2}$ Theil Wasser erwärmt, worauf dann beim Erkalten saures schwefelsaures Kali aus der Flüssigkeit anschiesst. Setzt man darauf 4 Theile Schwefelsäure zu der davon abgegossenen Flüssigkeit, so scheidet sich die Chromsäure in rothen Flocken daraus ab. Nachdem man sie dann gesammelt und auf einem Ziegelstein trocknen gelassen hat, reinigt man sie entweder a) durch vorsichtiges Schmelzen in einem Luftbade wobei unlösliches schwefelsaures Chromoxyd-Kali und unlösliches schwefelsaures Chromoxyd gebildet werden, so dass dann die Chromsäure mit Wasser ausgezogen und durch Verdunsten der geklärten und abgegossenen Lösung krystallisirt erhalten werden kann, oder b) durch Auflösung der rohen Chromsäure in Wasser und Vermischen der Lösung mit Schwefelsäure, bis die Chrom-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 165.

säure sich abzuscheiden anfängt, worauf man die Flüssigkeit verdunstet, bis sie zu krystallisiren anfängt. Die dann in der Kälte abgesetzte Chromsäure wird gesammelt und durch Umkrystallisiren mit Wasser von Schwefelsäure gereinigt.

Wird die Verbindung von $2\bar{Cr}\dddot{S}^3 + \dot{H}\ddot{S}$ (man s. Salze) in einem Strom von Schwefelwasserstoff geglüht, so erhält man nach Traube[1]) einen schwarzen Körper, welcher sich bei der Analyse nach der Formel $\overset{\prime\prime}{\bar{Cr}}$ zusammengesetzt zeigte und also Schwefelchrom ist. — Wird dagegen die Verbindung $2\bar{Cr}\dddot{S}^3 + \dot{H}\ddot{S}$ der Einwirkung von Wasserstoffgas in höherer Temperatur ausgesetzt, so entsteht ein *Chromoxysulfuret*, welches eine schwarze Farbe hat und sehr pyrophorisch ist. Ungeachtet dasselbe im reinen Zustande $\dot{Cr} + \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Cr}}$ zu seyn scheint, so ist es doch schwierig so rein zu erhalten, dass die Resultate der Analyse völlig dieser Formel entsprechen. Schwefelchrom.

Das Molybdän ist Gegenstand einiger Untersuchungen von Struve und mir[2]) gewesen. Wir haben gefunden, dass die Molybdänsäure nach den bis jetzt angegebenen Bereitungs-Methoden nicht rein erhalten wird, sondern dass sie dann noch mit kleinen Quantitäten Thonerde, Kupferoxyd und Phosphorsäure verunreinigt ist. Nachdem man durch Rösten von Schwefelmolybdän eine weniger reine Molybdänsäure dargestellt und dieselbe mit Ammoniak aus der eingemengten Gebirgsart ausgezogen hat, setzt man zu der abfiltrirten Lösung kohlensaures Kali im Ueberschuss, verdunstet zur Trockne und glüht. Bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser bleiben nur Molybdän.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 87.
2) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1848, I, 1.

Thonerde und Kupferoxyd zurück, nach deren Abfiltration die alkalische Flüssigkeit wiederum zur Trockne verdunstet wird. Die trockne Masse wird mit noch mehr kohlensaurem Kali und Schwefel gemengt und von Neuem geglüht, wobei MoS^2 gebildet wird, welches ungelöst zurückbleibt, wenn man die Masse mit Wasser behandelt, während sich die Phosphorsäure auflöst. Will man das so gebildete Schwefelmolybdän frei von Molybdänsäure erhalten, so muss es zuerst mit etwas alkalischem warmem Wasser, darauf mit angesäuertem und zuletzt mit reinem Wasser behandelt werden, wobei dann reines MoS^2 zurückbleibt. Dasselbe muss jedoch, damit es sich nicht oxydirt, unter einer Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet werden. Will man aber Molybdänsäure daraus bereiten, so reicht es hin, dasselbe bloss zu rösten.

Das *Atomgewicht des Molybdäns*, welches früher durch Analyse des molybdänsauren Bleioxyds bestimmt worden war, haben wir einer genaueren Prüfung unterworfen. Durch Zusammenschmelzen mit kohlensauren Alkalien haben wir bei 3 Versuchen gefunden, dass 100 Theile Molybdänsäure 31,4954, 31,3749 und 31,4705 Theile Kohlensäure austreiben. Das Mittel von diesen Versuchen giebt, wenn das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 75,00 angenommen wird, für das Molybdän ein Atomgewicht von 574,484. Gewisse Variationen bei den Wägungen der so geglüheten Masse veranlassten uns jedoch, dieser Zahl kein völliges Vertrauen zu schenken, sondern wir sahen uns genöthigt, das Atomgewicht nach einem anderen Verfahren zu bestimmen, welches wir darin zu finden glaubten, dass wir das künstliche Schwefelmolybdän $= MoS^2$ bis zur Molybdänsäure rösteten. Wir stellten 7 solcher Versuche an und bekamen aus 100

Theilen von dem Schwefelmolybdän 89,7919, 89,7291, 89,6436, 89,7082, 89,766, 89,764 und 89,8635 Theile Molybdänsäure. Wird nach diesen Resultaten das Atomgewicht des Molybdäns berechnet, so erhält man einen verschiedenen Werth, je nachdem man dabei das Atomgewicht des Schwefels zu 200,75 oder 200,00 zu Grunde legt. In dem ersteren Falle erhält man nämlich 588,966 und in dem letzteren 575,829 als Atomgewicht für das Molybdän.

In Folge des Verhaltens der Molybdänsäure zu Wasserstoffgas, so wie der Analyse des dreifach-molybdänsauren Kali's und des Glüh-Verlust's beim Zusammenschmelzen der Molybdänsäure mit kohlensaurem Alkali haben wir jedoch der Zahl 575,829 den Vorzug gegeben, woraus also folgt, dass die Atomgewichtszahl des Molybdäns ein Multiplum von dem des Wasserstoffs ist, und dass sie immerhin auch = 575,000 gesetzt werden kann.

Die Molybdänsäure verliert beim Glühen in Wasserstoffgas bei einer niedrigeren Temperatur 11,656 Procent an Gewicht, indem sie sich in ein homogenes rothbraunes Oxyd verwandelt. Der Gewichts-Verlust entspricht 1 Atom Sauerstoff von $\dddot{Mo}$ und der Rückstand wird also von $\ddot{Mo}$ ausgemacht. Ob er aber nicht $\dot{Mo}\dddot{Mo}$ ist, haben wir nicht untersucht. — In strenger und anhaltender Hitze verliert die Molybdänsäure 17,298 Procent an Gewicht, wenn man sie in Wasserstoffgas glüht. Dieser Gewichts-Verlust entspricht der Reduction von $2\dddot{Mo}$ zu $\dddot{\overline{Mo}}$, wiewohl der Rückstand auch $\dot{Mo}^3\dddot{Mo}$ seyn kann. Zu Metall kann sie durch Wasserstoffgas in einer Temperatur, worin Glas noch nicht schmilzt, nicht reducirt werden. Nach diesen Versuchen, so wie auch einigen noch nicht

genauer erforschten Umständen, welche das Verhalten des Chlors zu Molybdän betreffen, will es scheinen, dass eine genauere Prüfung der Verbindungen des Molybdäns mit Sauerstoff und mit Chlor als zeitgemäss betrachtet werden müsse.

Wird Molybdänsäure in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas geglüht, so bildet sich MoS^2, während Wasser und Schwefel weggehen.

b Molybdänsäure.

Das *Verhalten der Molybdänsäure zu Phosphorsäure* ist sehr eigenthümlich. Wiewohl wir das Verhalten dabei nicht völlig erforscht haben, so haben wir doch gewisse bisher noch nicht bemerkte Umstände beobachtet, worüber das Folgende angeführt werden mag.

Phosphorsäure im Ueberschuss löst Molybdänsäure ohne Farbe auf. Wird die Molybdänsäure im Ueberschuss und ausserdem Salpetersäure angewandt, so erhält man eine gelbe Lösung, während die Molybdänsäure zum Theil unverändert unaufgelöst bleibt, gemengt mit einem gelben Körper. Wird dieser gelbe Körper gesammelt, etwas ausgewaschen (weil er sich dabei auflöst) und dann geglüht, so schmilzt er, indem ein wenig Molybdänsäure verflüchtigt wird, und dann ist er höchst schwer löslich in kaltem Wasser. Von siedendem Wasser wird er jedoch ohne Farbe aufgelöst, aber die gelbe Farbe kommt beim Verdunsten wieder zum Vorschein.

Der oben angeführte gelbe Niederschlag, welcher sich beim Verdunsten abgesetzt hat, löst sich ohne Farbe in Ammoniak auf. Eine im Ueberschuss zugesetzte Säure bringt einen schön goldgelben Niederschlag in dieser ammoniakalischen Lösung hervor, und dieser Niederschlag ist völlig unkrystallinisch und etwas löslich in reinem, aber nicht in Salpetersäure-haltigem

Wasser. Bei der Analyse desselben wurden darin Ammoniumoxyd, Wasser, Molybdänsäure und Phosphorsäure gefunden, wiewohl die letztere in geringer Quantität. Wird die Phosphorsäure bei der Berechnung übergangen, so zeigte sich dieser Niederschlag nach der Formel $\bar{N}\dot{H}^4\dddot{\bar{M}}o^5 + \dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt. Verdunstet man das Salpetersäure-haltige Wasser, womit dieses Salz gewaschen worden ist, so wird eine farblose glasartige Masse erhalten, woraus, wenn man zunächst Ammoniak und dann Salpetersäure hinzusetzt, nachdem sie jedoch in Wasser aufgelöst worden ist, kein gelb gefärbtes saures Salz ausgefällt werden kann, ungeachtet sie sowohl Phosphorsäure als auch Molybdänsäure enthält. Diese, gleichsam die ersteren zu widersprechen scheinenden Versuche beruhen wahrscheinlich auf dem verschiedenen Zustande von α, β oder γ Phosphorsäure, worin sich die letztere befindet.

Erhitzt man dieses Ammoniaksalz in einem verschlossenen Gefässe bei äusserst schwacher Rothglühhitze, so geht alles Ammoniak und Wasser weg, während eine ungeschmolzene Masse zurückbleibt, welches theils braun oder grau und theils grün ist. Behandelt man dann diesen Rückstand mit concentrirter Salpetersäure, so wirkt diese bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr unbedeutend darauf ein; beim Erwärmen tritt jedoch auf einige Augenblicke eine lebhafte Einwirkung ein, bei der sich salpetrige Säure entwickelt, die aber dann bald wieder aufhört. Dann hat die Lösung eine gelbe Farbe, während noch ein blaugraues Pulver ungelöst auf dem Boden liegt, auf welches Salpetersäure keine Einwirkung mehr hat. Das Ungelöste verhält sich wie Molybdänsäure, es ist löslich in Kali und in Ammoniak, und diese Lösung

setzt von Neuem das gelbe Salz ab, wenn man sie mit einer Säure vermischt. — Die gelbe Lösung hat dagegen ganz andere Eigenschaften. Ist die Lösung verdünnt, so verliert sie in der Kälte so völlig die gelbe Farbe, dass sie farblos wird, wiewohl sie beim Erhitzen die gelbe Farbe wieder bekommt. Verdunstet man diese, durch Salpetersäure sehr saure Lösung, so erhält man nach starker Concentrirung mikroscopische Rhomboëder-Krystalle. Diese Verbindung hat jedoch nur einen geringen Bestand, sie zieht Wasser an, worin sich anfangs alle diese Krystalle auflösen, und dann schiesst eine andere Verbindung in regelmässigen Octaedern daraus an. Beim fortgesetzten Kochen wird das primitive Salz wieder gebildet.

Behandelt man das gelbe Ammoniaksalz in der Wärme mit Kali, so lange sich Ammoniak daraus entwickelt, so erhält man eine farbenlose Lösung, und setzt man zu dieser Salpetersäure im Ueberschuss, so schlägt sich ein gelbes Kalisalz in kleinen vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung nieder. Dasselbe enthält Kali, Wasser, Molybdänsäure und ein wenig Phosphorsäure, welche, wenn man die Phosphorsäure unberücksichtigt lässt, die Formel $\dot{K}\dddot{Mo}^5 + 2\dot{H}$ entsprechen.

Da es sich hierbei gezeigt hatte, dass eine geringe Quantität von Phosphorsäure in diese gelben Salze eintritt, so schien die Frage von selbst zu entstehen, ob nicht die Phosphorsäure nur katalytisch auf die Molybdänsäure einwirke, um sie in eine andere Modification zu verwandeln, welche wir dann mit ^{b}Molybdänsäure $= {}^b\dddot{Mo}$ zu bezeichnen haben würden.

Wir haben, wiewohl vergebens, versucht, die Mo-

lybdänsäure ohne Phosphorsäure in diese hypothetisch angenommene bModification zu verwandeln. Dagegen ist die Neigung der Molybdänsäure, gelbe Lösungen oder mit Salpetersäure gelbe Fällungen zu geben, das empfindlichste Reagens auf Phosphorsäure. Durch diese Reaction haben wir Phosphorsäure in vielen der skandinavischen Urgebirge entdeckt. Um die Phosphorsäure durch diese Reaction zu entdecken, braucht man nur den darauf zu prüfenden Körper mit molybdänsaurem Ammoniak zu versetzen und dann eine Säure hinzuzufügen, wo dann ein gelber Niederschlag gebildet wird, wenn Phosphorsäure vorhanden ist.

Specifisches Gewicht der Tantalsäure.

H. Rose [1]) hat das specifische Gewicht der Tantalsäure untersucht und dabei gezeigt, dass sowohl die amorphe Säure, welche durch rasche Zersetzung von Tantalchlorid mit Wasser erhalten wird, als auch die etwas krystallinische, welche sich bildet, wenn man Tantalchlorid längere Zeit dem Zutritt der Luft aussetzt, einerlei specifisches Gewicht haben, wenn man sie über einer Spirituslampe bis zum Eintritt des dafür bekannten Feuer-Phänomens erhitzt. Die so behandelte Tantalsäure des finnländischen Tamela-Tantalits zeigte übrigens ein specifisches Gewicht von 7,028 bis 7,125. Wird sie dann über Kohlenfeuer geglüht und dieses Glühen mehrere Male wiederholt, so wird sie immer mehr krystallinisch und schwerer, so dass ihr specifisches Gewicht am Ende 7,9944 geworden war. Wird sie darauf der Hitze eines Porcellanofens ausgesetzt, so vermindert sich ihr specif. Gewicht wieder bis zu 7,652—7,783. Nachdem dann die so in einem Porcellanofen behandelte Säure mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen und darauf von

1) Poggend. Ann. LXXIV, 285.

anhängender Schwefelsäure gereinigt worden war, bestand sie aus kleinen Krystallen, deren specifisches Gewicht = 8,257 war. — Das specif. Gewicht der Tantalsäure, die aus schwedischem Ytterby-Yttrotantalit bereitet worden war, durch Zersetzung des Minerals mit saurem schwefelsaurem Kali, zeigte 7,43 specif. Gewicht. Nach Rose's Untersuchungen will es jedoch scheinen, dass die Tantalsäure durch irgend eine Präparationsweise oder durch irgend eine Glühungs-Temperatur kein bestimmtes specifisches Gewicht annimmt.

Ilmenium. Rose[1]) hat das von Hermann beschriebene Ilmenium einer neuen Prüfung unterworfen. Er bereitete dazu die Säure desselben aus einem Mineral, welches Hermann selbst ihm als echten Yttroilmenit zugesandt hatte. Dieses Mineral ist nach Rose vollkommen identisch mit dem früher beschriebenen Samarskit (Uranotantalit), und ausserdem hat derselbe, wie es scheinen will, sehr entscheidend dargelegt, dass die Ilmensäure nichts anderes ist, als eine mit geringeren Quantitäten von Wolframsäure und Pelopsäure verunreinigte Niobsäure, und dass die angegebene Zusammensetzung des Chlorilmeniums nur wenig von der abweicht, welche von ihm für das Chlorniobium gefunden worden ist. Rose giebt ferner an, dass Hermann's Analyse des Chlortantals und das von demselben danach berechnete Atomgewicht für Tantal unrichtig seyen, weil Hermann dabei ein basisches Chlortantal angewandt zu haben scheine. Auch ist nach Rose die Zusammensetzung des Chlortantals nicht der des Schwefeltantals analog, nach welchem das Atomgewicht des Tantals berechnet worden ist.

Inzwischen hat Hermann[2]) nachher einige Ana-

1) Poggend. LXXIII, 449.

2) Journ. für pract. Chemie XLIV, 207.

lysen von den Mineralien mitgetheilt, welche der Tantalgruppe angehören, und dabei hat er zugleich einige neue Gründe für die Verschiedenheit seiner Ilmensäure von den Säuren anzuführen gesucht, von denen sie nach Rose ausgemacht werden soll. Inzwischen scheinen diese Gründe doch nicht entscheidend zu seyn.

Specifisches Gewicht der Niobsäure.

Auf dieselbe Weise, wie bei der Tantalsäure, hat Rose[1]) auch das specifische Gewicht der Niobsäure einer genaueren Prüfung unterworfen. Er wandte dazu eine Niobsäure an, welche sowohl aus baierischen und nordamerikanischen Columbit als auch aus sibirischem Samarskit dargestellt worden war. Die Niobsäure wurde dadurch von Pelopsäure gereinigt, dass er mehrere Male daraus die Chloride bereitete, indem er Chlorgas durch ein Gemisch der Säure mit Kohle strömen liess. Die Operation musste öfter wiederholt werden, ungeachtet das Pelopchlorid bedeutend flüchtiger ist, als das Niobchlorid, weil das erstere in einer höheren Temperatur gebildet wird, wie das letztere und sich in Folge dessen leicht dem bereits sublimirten Niobchlorid einmischt. Wenn daher die Niobsäure von einer geringen Quantität eingemengter Pelopsäure gereinigt werden soll, so ist es am besten, geringere Quantitäten davon der angeführten Reinigung zu unterwerfen, während umgekehrt grössere Quantitäten angewandt werden können, wenn man die Pelopsäure von einer geringen Einmengung Niobsäure reinigen will.

Die Niobsäure fällt amorph nieder, wenn man Niobchlorid sogleich nach der Bereitung mit Wasser behandelt. Ihr specifisches Gewicht ist = 5,254 bis

1) Poggend. Ann. LXXIII, 313.

5,259, wenn man sie vorher gelinde bis zu dem bekannten Feuer-Phänomen erhitzt hat. Im krystallinischen Zustande wird sie erhalten, wenn man Niobchlorid allmälig Wasser aus der Luft anziehen lässt. worauf sie nach gelindem Glühen 4,664 bis 4,693 specifisches Gewicht zeigt, oder wenn man Niobsäure der starken Glühhitze in einem Porcellanofen aussetzt, in welchem Fall sie von 4,602 bis 4,664 specifischem Gewicht erhalten wird. Das grösste specifische Gewicht erreicht diese Säure, wenn man sie der Glühhitze in einem Windofen aussetzt, wobei es = 4,562 bis 4,581 wird. Durch Glühen in einem Porcellanofen bekommt sie ein constantes specifisches Gewicht. Rose hat das specifische Volum der Niobsäure noch nicht aus dem Grunde berechnet, weil er noch keine genügende Beweise aufgefunden hat, um entscheiden zu können, ob die Säure $\ddot{N}b$ oder $\overset{\cdots}{\bar{N}}b$ ist.

Specifisches Gewicht der Pelopsäure.

Zuletzt hat Rose[1]) analoge Versuche mit der Pelopsäure angestellt, hauptsächlich mit der, welche aus dem Columbit von Bodenmais bereitet worden war. Die Pelopsäure wird unter denselben Umständen, wie für die Niobsäure angegeben wurden, sowohl amorph als auch krystallinisch erhalten. Die amorphe Säure hat nach schwachem Glühen ein specifisches Gewicht von 6,236 und dieses nimmt zu, wenn man sie in einem Windofen erhitzt, bis zu 6,725. Die krystallisirte Säure, welche erhalten wird, wenn man Pelopchlorid lange Zeit dem Zutritt der Luft aussetzt, hatte 6,495 bis 6,239 specifisches Gewicht. Eine Pelopsäure, welche durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und nachheriger weiterer Reinigung dargestellt worden war, hatte ein specifisches Gewicht

---

1) Poggend. Ann. LXXIV, 85.

von 6,146, welches dann durch Glühen in einem Windofen bis zu 6,4825 hinaufging. Wurde sie darauf der stärksten Hitze in einem Porcellanofen ausgesetzt, so verminderte sich das specifische Gewicht derselben bis zu 5,830.

Grosse Titanmasse.

Blumenau[1]) hat eine ungewöhnlich grosse Masse von metallischem Titan beschrieben, welche etwa 80 Pfund wog, und welche sich in einem Hohofen gebildet hatte.

Raewsky's Platinbase.

Raewsky[2]) hat jetzt die Untersuchungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf das von Magnus entdeckte grüne Platinchlorür-Ammoniak gehörig mit den Zahlenresultaten belegt bekannt gemacht, worüber schon im vorigen Jahresberichte S. 159 eine vorläufige Anzeige mitgetheilt wurde.

Bei der Bereitung des für diese Operationen erforderlichen Platinchlorür-Ammoniaks bemerkt Raewsky, dass es sich, wenn man es durch Vermischen einer Lösung von Platinchlorür in Salzsäure mit Ammoniak darstellt, bald mehr bald weniger krystallinisch absetzt, zuweilen auch völlig amorph. Dabei ist auch die Farbe desselben sehr verschieden grün und zuweilen ganz blass. Diese ungleichen äusseren Verhältnisse hängen von verschieden Graden der Concentration und der Temperatur der Lösungen ab, woraus das Salz bereitet wird. Die chemische Zusammensetzung ist jedoch immer dieselbe.

Da die Bildung von Gros' Platinbase ebenfalls stattfindet, wenn Salpetersäure auf das Platinchlorür-Ammoniak einwirkt, so bemerkt Raewsky, dass dadurch ganz verschiedene Producte gebildet werden,

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 122.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 278.

je nachdem man grössere oder geringere Quantitäten von Salpetersäure anwendet, auf die Weise nämlich, dass sich, wenn die Platinverbindung im Ueberschuss vorhanden ist, das salpetersaure Salz von Gros' Base bildet, während dagegen ganz andere Producte entstehen, wenn die Salpetersäure gleich von Anfang an stärker und im Ueberschuss angewandt wird. Setzt man in dem letzteren Falle die Einwirkung der Salpetersäure im Sieden so lange Zeit fort, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln, und bis alles Platinchlorür-Ammoniak zersetzt worden ist, so erhält man beim Erkalten der Lösung ein *schwer löslicheres* Salz auskrystallisirt, während ein *leichter lösliches* Salz in der Lauge aufgelöst bleibt. Bleibt dabei etwas metallisches Platin unaufgelöst, so rührt dieses davon her, dass sich dasselbe in Folge einer zu hoch gesteigerten Hitze bei der Bereitung des Platinchlorürs abgeschieden hatte. Bei der Behandlung des bei + 200 bis 220° getrockneten Platinchlorür-Ammoniaks mit Salpetersäure bekam Raewsky allerdings auch immer einen äusserst geringen, grauen, in Wasser unauflöslichen Rückstand, aber in so unbedeutender Menge, dass bei der Behandlung von 30 Grammen der Platinverbindung nur 0,03 Grammen davon erhalten wurden, und diese 0,03 Grm. verloren 0,001 Grm. durch Trocknen bei + 150° und brannten beim strengeren Glühen gewaltsam ab, mit einem Gewichtsverlust von 0,005 Grm. Hiernach will es scheinen, dass das Ungelöste nicht metallisches Platin war.

Das *schwerlösliche* Salz wird durch Auflösen in fast siedendem Wasser und durch wiederholte Umkrystallisationen unter einer Luftpumpe über Schwefelsäure gereinigt, wodurch es zuletzt in Gestalt von dünnen, glänzenden, farblosen Tafeln erhalten wird,

welche sich zuweilen zu blumenkohlähnlichen Büscheln zusammen gruppiren. Nach dem Trocknen bei + 120° verbrennt es in stärkerer Hitze mit schwacher Explosion, wobei Wasser und ein Sublimat von Salmiak hervorgebracht werden, während metallisches Platin zurückbleibt. Von kaustischem Kali wird es in der Kälte nicht angegriffen, aber in der Wärme wird es dadurch unter Entwickelung von Ammoniak gelb. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, setzt man aber dann metallisches Kupfer hinzu, so entwickeln sich rothe Dämpfe. Eine kalte Lösung davon giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag. Durch kochende Salpetersäure wird es nicht zersetzt, selbst wenn man sie im grossen Ueberschuss anwendet.

Das bei + 120° getrocknete Salz hatte die folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden				Berechnet
Platin	43,49	43,82	44,17	44,10	43,96
Chlor	7,65	7,68	8,00	8,00	7,89
Wasserstoff	2,72	2,76	2,73	2,73	2,67
Stickstoff	20,57	20,40	19,54	19,00	18,72
Sauerstoff	25,42	25,50	25,46	26,17	26,76,

wonach Raewsky zur Wahl zwei Formeln berechnet, nämlich $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. O^2N^4H^{12} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ und $Pt\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right\}\tfrac{1}{2} ON^2H^6 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$.
Meiner Ansicht nach bieten jedoch die Untersuchungen von Kane und anderen Chemikern hinreichende Beweise dar, um darzulegen, dass das Platinchlorid analoge Verbindungen eingehe, wie die, welche von Platinchlorür beobachtet worden sind. Nehmen wir ausserdem an, dass das Platinoxyd eben solche Verbindungen eingehen kann, wie das Platinoxydul, so lässt sich das in Frage stehende salpetersaure Platin-

salz von Raewsky mit der Formel ($PtCl^2Ad$ + $\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$) + 3($\dot{Pt}Ad$ + $\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$) repräsentiren, in welcher Formel NH^2 durch Ad und $\dot{N}H^4$ durch $\dot{A}m$ ausgedrückt worden ist. Ausserdem habe ich hier die einfachen Atome in doppelt so grosser Anzahl angenommen, als ės Raewsky gethan hat. Dieses Salz und so auch alle diejenigen, welche aus dem schwerlöslicheren salpetersauren Salz dargestellt worden, zeichnen sich dadurch aus, dass das letztere Glied darin zu 3 Atomen enthalten ist. Wir werden sogleich andere neue (?) Salze kennen lernen, worin beide Glieder zu gleichen Atomen enthalten sind, und da also zwei (?) neue Reihen von Platinsalzen entdeckt worden zu seyn scheinen, worin ein Platinchlorüramid-Ammoniumsalz mit einer ungleichen Anzahl von Atomen eines Platinoxydamid-Ammoniumsalz verbunden (vielleicht auch gepaart) ist, so schlage ich vor, bis auf Weiteres das Salz, worin 1 Atom von dem ersteren mit 3 Atomen von dem letzteren verbunden ist, Raewsky's αBase, und das, worin 1 Atom von dem ersteren mit 1 Atom des letzteren vereinigt ist, Raewsky's ᵇBase zu nennen. Dass die letztere oder die ᵇBase als neu entdeckt noch sehr problematisch ist, werde ich nachher darzulegen suchen, so wie auch dass sie wahrscheinlich Gros' Base heissen muss.

Das *phosphorsaure* Salz von dieser Raewsky's ᵃBase wird erhalten, wenn man concentrirte warme Lösungen von dem salpetersaurem Salz und von $\dot{N}a^{3}\ddot{\ddot{P}}$ mit einander vermischt, wobei es sich gleich nach der Vermischung in krystallinischen Büscheln absetzt, oder wenn man auch kalte und verdünnte Lösungen vermischt, wo es dann in 24 Stunden in sternförmig gruppirten, kleinen und sehr glänzenden Blättern aus-

krystallisirt. Es ist in warmem Wasser wenig und in kaltem Wasser fast unauflöslich. Beim Erhitzen giebt es Wasser und Salmiak, mit Zurücklassung von metallischem Platin, welche letztere Eigenschaft jedoch nicht allen Salzen angehört. Bei + 150° verliert das Salz sein Wasser, welches bei + 100° bis + 120° nicht daraus weggeht. Die Zusammensetzung zeigte sich bei der Analyse wie folgt:

	Gefunden			
	Getrocknet bei + 120°.		Getrocknet bei + 100°.	Berechnet
Platin	47,20	47,10	46,90	46,80
Chlor	7,84	7,96	8,00	8,40
Stickstoff	13,40	13,43	—	13,28
Wasserstoff	2,70	2,78	2,80	3,00
Phosphor	7,38	7,46	—	7,58
Sauerstoff	22,42	22,27	—	19,94.

Die Phosphorsäure wurde mittelst einer bestimmten Quantität von Eisenoxyd-Ammoniakalaun nach der im vorigen Jahresberichte, S. 123, nach Raewsky mitgetheilten Methode bestimmt. Raewsky repräsentirt dieses Salz zur Auswahl durch die folgenden Formeln: $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. O^4\bar{N}^4\bar{H}^{12} + \ddot{\bar{P}}\dot{\bar{H}}$ und $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. O^2\bar{N}^4\bar{H}^{12} + \dot{\bar{H}} + \ddot{\bar{P}}$. Aber ich glaube, dass diese Elemente verdoppelt werden müssen, wo dann die Formel = $(PtCl^2Ad + \dot{A}m\ddot{\bar{P}} + 2\dot{\bar{H}}) + (3\ddot{P}tAd + \dot{A}m^3\ddot{\bar{P}})$ wird. Hierbei muss jedoch bemerkt werden, dass diese Formel aus dem Grunde in Frage gestellt bleiben muss, weil der gefundene Wasserstoffgehalt, wie dieses ungewöhnlich stattzufinden pflegt, bedeutend geringer ist als der berechnete.

Das *oxalsaure* Salz der [a]Base schlägt sich weiss, körnig und krystallinisch nieder, wenn man das salpetersaure Salz mit neutralem oxalsaurem Ammonium-

oxyd zersetzt. Nach dem Trocknen bei + 120° fand Raewsky dasselbe in folgender Art zusammengesetzt:

	Gefunden		Berechnet
Platin	47,00	47,20	47,79
Chlor	8,85	8,89	8,60
Stickstoff	13,51	—	13,50
Wasserstoff	2,74	2,73	2,90
Kohlenstoff	5,20	5,35	5,80
Sauerstoff	22,70	22,32	21,30,

wonach er es durch die Formeln $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right.O^4N^4H^{12} + 2\ddot{C}$ und durch $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right.O^2N^4H^{12} + 4\dot{\dot{C}}$ repräsentirt, welches aber nach der Verdoppelung der Atome die Formel $(PtCl^2Ad + \dot{A}m\ddot{C}) + 3(\dot{P}tAd + \dot{A}m\ddot{C})$ giebt, welche ich als die richtigste betrachte.

Das *kohlensaure* Salz von dieser [a]Base bildet sich durch Zersetzung des salpetersauren Salzes mit kohlensaurem Ammoniumoxyd, wobei es sich aus concentrirten Lösungen weiss und körnig niederschlägt, aber dagegen milchig aus verdünnten Flüssigkeiten. Es ist gleichwie das oxalsaure Salz in Wasser äusserst schwer löslich. Nach dem Trocknen bei + 120° wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
Platin	49,00	49,70	49,75	51,20
Chlor	9,00	9,00	—	9,20
Stickstoff	—	14,70	—	14,50
Wasserstoff	2,97	3,00	3,00	3,10
Kohlenstoff	2,98	3,00	3,00	3,10
Sauerstoff	21,35	20,60	—	18,70.

Hiernach stellt Raewsky die folgenden Formeln dafür auf: $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right.O^2N^4H^{12}+C^2O^6$ und $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right.O^4N^4H^{12}$

$+ 2\ddot{C}$, aber in Uebereinstimmung mit den anderen angeführten Salzen der ªBase verändere ich die Formel in $(PtCl^2Ad + \dot{A}m\ddot{C}) + 3(\dot{P}tAd + \dot{A}m\ddot{C})$.

Das vorhin angeführte *leichter lösliche salpetersaure Salz*, für welches ich bis auf Weiteres den Namen Raewsky's ᵇBase vorgeschlagen habe, ist schwierig rein zu bekommen. Man muss daher mit grossen Mengen arbeiten, etwa mit 100 Grammen, um am Ende ein reines Präparat zu erhalten, indem man es unter einer Luftpumpe wiederholt umkrystallisirt. Es bekommt leicht einen Stich ins Gelbe, aber völlig rein ist es weiss und dann krystallisirt es in kleinen glänzenden prismatischen Nadeln. Es entzündet sich beim Erhitzen, wobei es Wasser und Salmiak giebt, mit Zurücklassung von metallischem Platin. Durch kaustisches Kali wird es gelb, indem sich ein Niederschlag bildet, der sich im Kochen auflöst unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak. In der Kälte zeigt sich diese Zersetzung nicht. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es rothe Dämpfe, wenn metallisches Kupfer hinzugesetzt wird. Die Lösung desselben wird in der Kälte nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Aus der procentischen Zusammensetzung dieses Salzes, welche ich mit der hier zur Vergleichung aufstelle, die Gros[1]) bei der Analyse des salpetersauren Salzes der so genannten Gros'schen Platinbase bekam:

---

1) Ann. der Ch. und Pharm. XXVII, 248.

	Raewsky: Gefunden		Aequivalente	Berechnet	Gros: Gefunden		Aequivalente	Berechnet
Platin	42,00	42,20	1—2	41,46	42,35	42,04	1	42,79
Chlor	14,58	14,60	1—2	14,60	15,49	—	1	15,36
Wasserstoff	2,43	2,50	6—12	2,52	2,77	—	6	2,59
Stickstoff	17,90	—	3—6	17,64	—	—	3	18,43
Sauerstoff	23,09	22,80	7—14	23,78	—	—	6	20,83

zeigt es sich, dass diese Chemiker nahezu einerlei Resultate erhalten haben, was aber nicht von Raewsky bemerkt worden ist. Dieser Chemiker, welcher im Uebrigen, wie aus dem Vorhergehenden zu folgen scheint die Existenz der Gros'schen Base nicht in Abrede stellt, giebt für das in Rede stehende leicht lösliche salpetersaure Salz zur Wahl die folgenden Formeln: $PtClON^2H^6 + NO^6$ und $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.O^2O^4H^{12} + 2NO^6$, die jedoch, um sie mit anderen Ansichten in Uebereinstimmung zu bringen, in $(PtCl^2Ad + \dot{A}m\ddot{\ddot{N}}) + (\ddot{P}tAd + \dot{A}m\ddot{\ddot{N}})$ verwandelt werden müssen. Aus den darüber angegebenen Eigenschaften kann man keine charakteristische Verschiedenheiten zwischen diesem und dem salpetersaurem Salze der Gros'schen Base erkennen. Aber wenn auch solche in Zukunft dargelegt werden sollten, so entsteht dabei doch noch die Frage: ob sie nicht unter sich isomerisch seyen? Sollte dieses der Fall seyn und sollte Raewsky's Formel auch durch andere Chemiker in Zukunft bestätigt werden, so muss diese Base dann nicht weiter mehr Raewsky's sondern Gros' Base heissen, weil dieser letztere Chemiker der eigentliche Entdecker ist, wiewohl der erstere auf eine verdienstvolle Weise veranlasst hat, die Natur der Verbindung richtiger aufzuklären.

Raewsky hat aus dieser Base eine *Chlorverbin-*

dung dargestellt, welche erhalten wird, wenn man die Lösung des angeführten salpetersauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, worauf sie sich dann bald in Gestalt eines weissen körnigen Salzes absetzt. Sie ist sehr auflöslich in kaltem Wasser, aber noch leichter löslich in warmem. Ich will hier die von Raewsky gefundene procentische Zusammensetzung mit der zur Vergleichung aufstellen, welche Gros [1]) bei der Analyse seiner Chlorverbindung bekam:

	Raewsky				Gros			
	Gefunden		Aequivalente	Berechnet	Gefunden		Aequivalente	Berechnet
Platin	47,30	47,10	2	47,00	47,440	47,336	1	48,41
Chlor	31,30	32,00	4	33,40	33,752	—	2	34,75
Stickstoff	13,40	13,50	4	13,20	11,740	—	2	13,00
Wasserstoff	2,66	2,70	12	2,83	2,995	—	6	2,94
Sauerstoff	5,34	4,70	2	3,87	—	—	—	—
					97,927			

Aus dem bedeutenden Verlust, welchen Gros bekam, will es jetzt scheinen, dass Sauerstoff in diesem Salz enthalten ist, und dass Raewsky's Atomzahl, welche er mit der Formel $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.O^2N^4H^{12}+Cl^2$ ausgedrückt hat, die aber meiner Ansicht nach in ($PtCl^2Ad + AmCl$) + ($\dot{P}tAd + AmCl$) verwandelt werden muss, die wahrscheinlichere ist. Durch erneuerte Vergleichungen und Analysen dieser Chlorverbindung müssen die richtigen Zusammensetzungen dieser Klasse von Salzen am besten erforscht und eine entscheidende Antwort auf die Frage erhalten werden können, ob Raewsky's Base und Gros Platinbase identisch sind oder nicht.

Einwirkung des Broms auf Chlorammonium – Platinamid.

Raewsky hat ferner die Beobachtung gemacht,

1) Ann. der Chem. und Pharm. XXVII, 250.

dass wenn man Brom tropfenweise und zuletzt im Ueberschuss zu einer etwas concentrirten und siedenden Lösung der Chlorverbindung der Reiset'schen Base (Platinamid-Ammonium) setzt und das Kochen nachher noch fortsetzt, um das überschüssige Brom wieder auszutreiben, ein krystallinischer Niederschlag erhalten wird, dessen Quantität sich beim Erkalten noch vermehrt. Es hat sich dabei ein in Wasser schwer lösliches Salz gebildet, welches eine orangerothe Farbe hat, und welches mit Wasser ausgewaschen werden kann. Beim Behandeln mit salpetersaurem Silberoxyd wird abscheidendes Chlor- und Bromsilber gebildet. Raewsky hat es analysirt und er drückt die Zusammensetzung desselben mit der Formel $Pt\left\{\begin{matrix}Br\\Cl\end{matrix}\right.N^2H^6$ aus. Dass die Zusammensetzung keine solche seyn kann, fällt Jedem sogleich in die Augen, und da die Angaben über die Quantitäten von Brom und von Chlor, welche durch das salpetersaure Silberoxyd ausgefällt werden, nicht mitgetheilt worden sind, gleichwie auch nicht alle anderen Reactions-Verhältnisse, so dürfte es noch zu frühzeitig seyn, sich Vorstellungen über die wahre Natur dieser Verbindung zu machen. Es ist nicht leicht, sich eben so schnell mit der chemischen Geschichte eines Körpers nach anderen Ansichten zu befriedigen, wie wenn man sich mit einer Theorie begnügt, welche richtig eine Eilfertigkeits-Theorie genannt werden muss, so wohl aus dem Grunde, dass sich ein Forscher zu früh einbildet, eine Sache sey ins Klare gebracht worden, als auch wegen der mit ihr verbundenen Kraft, einen Chemiker bald in den Besitz der ganzen Wissenschaft zu setzen. Die in Frage stehende Verbindung kann nämlich nach unseren gegenwärti-

gen Kenntnissen auf mehrfache Weise erklärt werden, ohne dabei hinreichende Gründe vorlegen zu können, welche die eine Erklärungsweise mehr als die andere unterstützen. $PtBr^2Ak + PtCl^2Ak$ und $(PtClAd + AmCl) + (PtBrAd + AmBr)$ mögen dieses als Beispiele belegen. Das einzige Sichere, was inzwischen aus den Untersuchungen dieses Körpers zu folgen scheint, besteht in dem Umstande, dass bei der Behandlung der Chlorverbindung von der Reiset'schen Base mit Brom kein Wasserstoff austritt und durch Brom ersetzt wird, ein Resultat, welches alleinstehend jedoch für die Chemiker, welche gepaarte Verbindungen anerkennen, nicht dieselbe grosse Bedeutung hat, wie für die, welche ausschliesslich den Substitutions-Ideen huldigen.

Einwirkung des Chlors auf dieselbe Verbindung.

Raewsky hat auch das Reiset'sche Chlorür mit Chlor behandelt, indem er das letztere in die kalte und in die siedende Lösung desselben einleitete. In dem ersteren Falle bildet sich eine gelbliche Verbindung, welche sich niederschlägt und welche nach dem Trocknen beim weiteren Erhitzen noch Wasser abgiebt. Bei der Analyse zeigte sie sich so zusammengesetzt, dass Reiset sie mit der Formel $PtCl^2N^2H^6 + \dot{H}$ repräsentirt. In Betreff der Reactionen dieses Körpers fehlen alle weiteren Angaben, und man kann mit Grund fragen: ist das Aequivalent Wasserstoff, wodurch er sich von der Chlorverbindung der Raewsky'schen Base unterscheidet, mit einer solchen Sicherheit bestimmt worden, dass die neue Verbindung nicht auch eine isomerische Modification von dieser seyn könnte? kann das Wasser, wie es in höherer Temperatur daraus weggeht, nicht dadurch erst gebildet worden seyn? u. s. w. Man kann also nur sagen, dass diese Verbindung noch nichts mehr ist,

als eine Frage. — Im Sieden bringt dagegen das Chlor eine ganz andere Wirkung hervor, indem eine Verbindung gebildet wird, welche gelb und in Wasser fast unlöslich ist. Diese Verbindung hat eine Zusammensetzung, welche vollkommen mit der der Chlorverbindung von der Gros'schen Base = PtClAd + AmCl übereinstimmt. Aber da sie sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser davon unterscheidet, so kann man diesen Körper nur noch als ein Problem in der Wissenschaft betrachten. Inzwischen sind unläugbar gewisse Theile von den gepaarten Platinverbindungen auf eine verdienstvolle Weise von Raewsky behandelt worden, und wir müssen hoffen, dass dieser Chemiker es nicht in Zukunft versäumen möge, zum Vortheil der Wissenschaft auch die hierhin gehörenden Verbindungen zu erforschen, welche von ihm bis jetzt so zu sagen nur angedeutet worden sind.

Reduction des Chlorsilbers.

Wittstein[1]) hat die Methoden einer genaueren Prüfung unterworfen, nach welchen Chlorsilber für pharmaceutische Zwecke reducirt wird. Nachdem er sowohl die technischen als auch öconomischen Uebelstände in Betracht gezogen, welche bei den bisher angegebenen Methoden mit kohlensaurem Kali, kaustischem Kali, kaustischem Kali und Zucker, Eisen, Zink, Colophonium und kaustischem Kalk stattfinden, bleibt er bei einer von ihm vorgeschlagenen Methode stehen, welche darin besteht, dass man 2 Theile Chlorsilber mit 1 Theil Kohle vermischt und das Gemenge glüht. Die Reduction dabei geht dann hauptsächlich durch den Gehalt an Wasserstoff, welcher in der Kohle enthalten ist, vor sich, indem Salzsäure dabei während der ganzen Operation aus der Masse weggeht. Diese

---

1) Buchn. Repert. II, 1.

Methode scheint hauptsächlich da anwendbar zu seyn, wo man zu pharmaceutischen Zwecken reines Silber darstellen muss, namentlich für die Bereitung von salpetersaurem Silberoxyd. Denn die geglühte Masse enthält ausser metalischem Silber viele Kohle und etwas noch nicht reducirtes Chlorsilber, woraus das erstere durch Salpetersäure ausgezogen werden kann.

Aus den Versuchen von Priestley, Ritter und einigen anderen Chemikern ist es bekannt, dass sich unter gewissen Umständen am negativen Pole ein schwarzer Absatz bildet, wenn man eine Silberlösung mit einer galvanischen Batterie zersetzt. Dieser Absatz, der bisher als ein Silberhydrür angesehen wurde ist von Poggendorff[1]) untersucht worden, welcher gefunden hat, dass es nichts anderes ist, als metallisches Silber, und dass es sich mit Quecksilber amalgamiren lässt. Die auf dieselbe Weise gebildeten und als Hydrüre betrachteten Körper von Antimon, Wismuth und Tellur sollen ebenfalls nur diese Metalle in einem fein zertheilten Zustande seyn. Das einzige Metall, welches auf diese Weise ein wirkliches Hydrür bildet, ist Kupfer, dessen auf diese Weise gebildetes Hydrür eine schwarzbraune Farbe hat. Das Hydrür von Kupfer ist schon früher auf rein chemischem Wege von Wurtz[2]) dargestellt worden. Silberhydrür.

H. Rose[3]) hat die beiden, zuerst von Berzelius unterschiedenen isomerischen Zustände des Zinnoxyds genauer studirt und dabei Beobachtungen gemacht welche bis jetzt nicht bemerkt worden waren. Wir werden das aus dem flüchtigen Zinnchlorid darge- Isomerische Modificationen des Zinnoxyds.

1) Poggend. Ann. LXXV, 337.
2) Berzelius' Jahresb. 1830 S. 181.
3) Poggend. Ann. LXXV, 1.

stellte Zinnoxyd mit [a]Zinnoxyd bezeichnen, und mit [b]Zinnoxyd das durch Salpetersäure aus metallischem Zinn gebildete Oxyd ausdrücken.

Beide Modificationen des Zinnoxyds werden aus ihren Lösungen in Chlorwasserstoffsäure durch Kochen vollständig gefällt, wofern die Lösungen vorher nur gehörig mit Wasser verdünnt worden waren. Beide Oxyde behalten jedoch nach ihrer Fällung ihre früheren Eigenschaften bei, was auch der Fall ist, wenn sie aus ihren Lösungen in Salzsäure mit Ammoniak gefällt werden.

Das [a]Zinnchlorid wird nicht aus seinen Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Arseniksäure gefällt. Setzt man [a]Phosphorsäure zu der Lösung desselben, so entsteht zwar Anfangs keine Veränderung, aber nach einiger Zeit bildet sich eine völlig farblose Gelée. Mit arseniger Säure wird ebenfalls nach einiger Zeit ein Niederschlag erhalten.

Die Lösung des [b]Zinnoxyds in Salzsäure gibt dagegen mit Schwefelsäure einen bedeutenden Niederschlag. Aus dem Niederschlage, welcher Schwefelsäure enthält, kann diese Säure durch Waschen mit Wasser entfernt werden, worauf das Oxyd mit seinen ursprünglichen Eigenschaften zurückbleibt. Setzt man [a]Phosphorsäure zu der Lösung des [b]Oxyds in Salzsäure, so bildet sich kein Niederschlag, was auch der Fall ist mit Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Essigsäure. Mit Arseniksäure wird nach 12 Stunden ein reichlicher Niederschlag erhalten. Dasselbe ist auch mit arseniger Säure der Fall. Oxalsäure gibt ebenfalls nach einiger Zeit einen Niederschlag, der aber in reinem Wasser auflöslich ist.

Da [a]Oxyd wird nicht durch Ammoniak gefällt,

wenn man es in Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Weinsäure versetzt hat, was dagegen mit dem ^{b}Oxyd stattfindet.

Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu der Lösung beider Oxyde in Salzsäure, so schlagen sie sich nieder, der Niederschlag von dem ^{a}Oxyd ist in Ammoniak völlig löslich, aber dagegen löst sich aus dem Niederschlag von dem ^{b}Oxyd nur Chlorsilber in dem Ammoniak auf, mit Zurücklassung von dem Oxyd. Galläpfel-Infusion fällt nicht die Lösung des ^{a}Oxyds in Salzsäure, aber sie gibt in der Lösung des ^{b}Oxyds einen weissgelben Niederschlag.

In einer Lösung von dem ^{a}Zinnchlorid gibt Alkohol keinen Niederschlag, wenn vorher kaustisches Kali in hinreichender Menge zugesetzt worden ist, um den Niederschlag wieder aufzulösen, der sich durch das Kali zuerst bildet. Dagegen wird durch Alkohol ein gallertartiger Niederschlag erhalten, wenn man denselben Versuch mit dem ^{b}Chlorid anstellt. Wird aber dieser durch Alkohol gebildete Niederschlag ausgewaschen, so kann er nach dem Wiederauflösen in Wasser nicht krystallisirt erhalten werden, sondern die Lösung trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein. Eine Lösung dieser Masse wird gefällt, wenn Chlorkalium, Chlornatrium, Salmiak, schwefelsaures Kali und andere lösliche Salze zugesetzt werden. Bei der Analyse des durch Alkohol gefällten und ausgewaschenen, gummiähnlichen ^{b}zinnsauren Kali's wurden Resultate erhalten, welche der Formel $\dot{K} + 7\ddot{Sn} + 3\dot{H}$ entsprachen, nämlich:

	Gefunden	Berechnet
Zinnoxyd . .	87,34	87,60
Kali	8,02	7,89
Wasser . . .	4,64	4,51

Durch Glühen wird es in Wasser unauflöslich, wiewohl von dem Wasser das Kali ausgezogen wird.

Wird [a]zinnsaures Kali durch Glühen des Oxyds mit Kali bis zum Schmelzen dargestellt, indem man dann das Salz mit Wasser auszieht und unter einer Luftpumpe verdunstet, so wird die Lösung desselben nicht durch Chlorkalium gefällt, so wie auch nicht durch Chlornatrium und schwefelsaures Kali. Durch Salmiak wird sie nicht sogleich gefällt, aber wohl nach einiger Zeit.

In [a]Zinnchlorid gibt kohlensaures Kali einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst. Die Lösung von den [b]Zinnchlorid wird ebenfalls durch kohlensaures Kali gefällt, aber der Niederschlag löst sich nicht vollständig in einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf.

Rose hat das [b]Zinnoxyd in aufgelöstem Zustande auf keine Weise in [a]Zinnoxyd umwandeln können, aber diese Umwandlung kann durch Schmelzen geschehen. Dagegen werden nur die Reactionen von dem [b]Zinnoxyd erhalten, wenn man eine Lösung von [a]Zinnchlorid untersucht, welche mehrere Jahre (6) lang aufbewahrt gewesen war. Die Lösung von [a]Zinnchlorid geht auch in die [b]Modification über, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und eine Zeitlang damit kocht. Lässt man eine Lösung von dem [a]Oxyd in Kali längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt stehen, so geht darin das [a]Oxyd allmälig in [b]Oxyd über. Dasselbe findet auch statt, wenn man Zinnchlorür in kaustischem Kali auflöst und diese Auflösung in Berührung mit der Luft stehen lässt, indem sich dann das Oxydul zuerst zu Oxyd oxydirt und, wenn darauf das Kali Kohlensäure aus der Luft anzieht, so schlägt sich das Oxyd als [b]Oxyd

nieder, indem dieses von dem gebildeten kohlensaurem Kali nicht aufgelöst wird.

Das Hydrat des [a]Oxyds erhält sich, nachdem es bei + 50° lufttrocken geworden, bei der Aufbewahrung unverändert: Wird es aber darüber hinaus, besonders über + 170° erhitzt, so geht es allmälig in [b]Oxyd über.

Da das geglühete Zinnoxyd nicht von siedender Schwefelsäure angegriffen wird, so betrachtet es Rose als eine dritte Modification, übereinstimmend mit der, in welcher das Oxyd natürlich vorkommt. Zu dieser dritten Modification rechnet Rose auch das Oxyd, welches durch Schmelzen des Zinnoxyds mit kohlensaurem Alkali erhalten wird, weil es, mit Ausnahme von höchst wenigem zinnsaurem Alkali, welches durch Wasser ausgezogen werden kann, grösstentheils als darin unlöslich zurückbleibt, ungeachtet 1 Atom Kohlensäure durch das Glühen aus der Verbindung mit dem Alkali ausgetrieben worden ist; das Ungelöste geht nur mit dem Wasser als eine milchige Flüssigkeit durch ein Filtrum, und es wird nicht durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Schwefelammonium angegriffen.

Rose bemerkt zuletzt, dass wenn in einer Lösung von sowohl dem [a] als auch dem [b] Oxyd Salzsäure vorhanden ist, sich beim Verdunsten der Lösung stets etwas von dem Oxyd mit verflüchtigt, selbst wenn man dieses dadurch zu vermeiden sucht, dass man Salpetersäure oder Schwefelsäure zusetzt.

Rose fügt ferner hinzu, dass er Fremy's Ansicht nicht theilen könne, nach welcher die Verschiedenheiten der beiden Zinnoxyde von ihren ungleichen Sättigungscapacitäten herrühren sollen; denn wenn auch diese stattfinden, so sind sie die Folge von ih-

rem ungleichen isomerischen Zuständen aber nicht die Ursachen der letzteren.

In Betreff gewisser Untersuchungen über die isomerischen Zinnoxyde von Fremy habe ich schon eine vorläufige Mittheilung im vorigen Jahresberichte, S. 102, gemacht. Dieser Chemiker [1]) hat jetzt seine Arbeit specieller publicirt, und er glaubt nun weitere Bestätigungen für seine Ansicht gewonnen zu haben, nach welcher eine verschiedene Anzahl von Wasseratomen die isomerischen Modificationen des in Rede stehenden Zinnoxyds begründen, welche in diesen enthalten sind.

Er bereitet nun das ᵇzinnsaure Kali (Fremy's metazinnsaures Kali) auf die Weise, dass er das ᵇOxyd in Kali auflöst, und dass er das Salz aus dieser Lösung durch einen grösseren Zusatz von dem Alkali, worin dasselbe unlöslich ist, ausfällt. Dadurch entzieht er sich des Einwurfes, welcher wider seine frühere Bereitungsweise gemacht werden konnte, bei der er es mit Alkohol ausfällte, dass nämlich das Product aus dem Grunde ein saures Salz hätte sein können, dass der Alkohol das neutrale Salz zersetze in ein saures, welches abgeschieden wurde, und in ein basischeres, welches aufgelöst blieb. Fremy hat nun gezeigt, dass seine früher für dieses Salz aufgestellte Formel = $\dot{K}Sn^3O^6$ in so fern fehlerhaft gewesen ist, als durch den Alkohol ein Gemenge von ᵃ und ᵇzinnsaurem Kali niedergeschlagen war. Die richtige Formel für das bei + 130° getrocknete Salz ist $\dot{K}Sn^5O^{10} + 4\dot{H}$, oder wie wir sie ausdrücken mögen = $\dot{K}\,{}^b\ddot{S}n^5 + 4\dot{H}$. Das Salz enthält also weniger Kali, ungeachtet es in einer Flüssigkeit bereitet worden war, welche überschüssiges Kali enthielt. Auf

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 393.

die angeführte Weise bereitet fällt es körnig nieder, aber nach dem Trocknen auf Porcellan ist es gummiähnlich und es kann nicht krystallisirt erhalten werden, wenn man es wieder in Wasser auflöst und die Lösung verdunstet. In seiner Lösung, welche überschüssiges Alkali enthält, geht es allmälig in [a] zinnsaures Kali über. Durch Glühen mit Kali geschieht dieses rascher. Beim Glühen für sich trennen sich die Bestandtheile desselben von einander, so dass Wasser nachher kaustisches Kali auszieht und fast reines [b] Zinnoxyd zurücklässt. Fremy macht besonders auf den Umstand aufmerksam, dass die Bestandtheile getrennt werden, wenn man das Wasser aus der Verbindung austreibt.

[b] Zinnsaures Natron wurde auf dieselbe Weise, wie das Kalisalz, bereitet. Die Lösung desselben in Wasser verträgt keine Erwärmung bis zu + 60°, ohne dass sich nicht die Bestandtheile desselben von einander trennen, sondern es schlägt sich dabei [b] Oxyd nieder, während die Flüssigkeit alkalisch wird. Es ist nach der Formel $\dot{Na}\,{}^b\ddot{S}n^5 + 4\dot{H}$ zusammengesetzt, aber der Wassergehalt konnte nicht mit völliger Sicherheit bestimmt werden, weil das Salz das Wasser mit grösster Leichtigkeit verliert.

Ausserdem gibt Fremy über das [b] Zinnoxyd an, dass das frisch bereitete Hydrat desselben nach der Formel ${}^b\ddot{S}n + 2\dot{H}$ zusammengesetzt sei, dass es beim Trocknen im luftleeren Raume die Hälfte von dem Wasser verliert und dadurch zu ${}^b\ddot{S}n + \dot{H}$ wird. Nach dem Trocknen bei + 130° ist es ${}^b\ddot{S}n^5 + 4\dot{H}$ und getrocknet bei + 160° ist es ${}^b\ddot{S}n^5 + 3\dot{H}$. Das im luftleeren Raume getrocknete [b] Oxyd hat also denselben Wassergehalt, wie das [a] Oxyd.

Zinkoxyd. W. und T. Herapath[1]) haben einige durchsichtige, farblose, prismatische und nadelförmige Krystalle genauer beschrieben, welche sich in den Retorten gebildet hatten, die zur Destillation von Zink gebraucht worden waren. Sie bestanden hauptsächlich aus Zinkoxyd, welches jedoch 8—11,5 Procent von einem in Säuren unlöslichen Rückstand als fremder Einmengung enthielten, welche aus zinnsaurem Zinkoxyd bestand.

Lassaigne[2]) hat einige Versuche mitgetheilt, um Zinkoxyd anstatt kohlensaures Bleioxyd zur Oelmalerei auf Leinwand anzuwenden.

Nickel. Der Merkwürdigkeit wegen mag hier der ungewöhnlichen Fabrikation von Neusilber erwähnt werden, welche in den letzteren Zeiten in England stattfindet. In Birmingham[3]) befinden sich gegenwärtig zwei grosse Fabriken dieser Art, in welchen einer jede Woche 3 bis 4 Centner metallisches Nickel dazu verarbeitet werden. Da das Nickel gegenwärtig hoch im Preise steht, so dürfte dieser eine Veranlassung werden, dieses Metall in den Erzlagern der schwedischen Gebirge genauer aufzusuchen, indem sicher davon noch nicht entdeckte grosse Schätze darin enthalten sein dürften.

Gusseisen. Wrigthon[4]) hat einige Proben von warm und kalt erblasenem Gusseisen, welche aus Phosphor-haltigen Erzen fabricirt worden waren, analysirt. Nach den ausgeführten Analysen bestätigt sich der schon früher bemerkte Umstand, dass das warm erblasene Gusseisen mehr Phosphor enthält, als das, wenn er-

---

1) Chem. Soc. Quaterly Journal, I, 42.
2) Compt. rend. XXVI, 179.
3) Archiv der Pharm. LIV, 343.
4) Chem. Soc. Quat. Journal, I, 330.

hitzte Luft angewandt worden ist. Wrigthon hat ausserdem gefunden, dass alles Gusseisen etwas Stickstoff enthält. Es kann daher nicht ohne Interesse sein, genauer die Art zu erforschen, in welcher der Stickstoff in dasselbe eintritt, ob er sich, wie zu vermuthen steht, in Gestalt von Paracyan darin befindet, und, wenn dieses der Fall ist, wie sich ein solches Paracyaneisen im Vergleich zu einem anderen Eisen verhält.

Stahlbildungs-Process.

Nasmyth[1]), der mit Gründen nicht auf die Ansicht eingehen will, dass sich der Stahl nur durch seinen grösseren Gehalt an Kohlenstoff von geschmeidigem Eisen unterscheidet, sondern glaubt, dass noch viele Umstände und Processe für die Erforschung des Stahlbildungs - Processes übrig geblieben seien, ist mit einer noch sonderbareren Erklärung dieses Processes hervorgetreten. Er glaubt nämlich aus den Blasenhöhlen, die sich in dem Rohstahle befinden, den Schluss ziehen zu müssen, dass die Kohle, welche bei dem Stahlglühen vorhanden ist, zersetzt werde, dass sich das metallische Radical derselben mit dem Eisen vereinige und damit eine Legierung bilde, während das zweite Element derselben frei gemacht werde und als Gas weggehe.

Lösung des Gusseisens in Schwefelsäure.

Sandrock[2]) hat Gusseisen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und er gibt an, dass dabei keine flüchtige Verbindung organischer Zusammensetzungsart entwickelt werde, sondern dass die dabei weggehenden Gase nur aus Wasserstoffgas, Arsenikwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas und schwefligsaurem Gas gemengt seien. Schröt-

1) L'Instit. S. 299.
2) Archiv der Pharmacie, LIV, 1.

ter[1]) hat jedoch schon früher ein anderes Resultat erhalten, indem er zeigte, dass wenn man das dabei sich entwickelnde Gas durch concentrirte Schwefelsäure leitet, diese Säure ein Oel daraus aufnimmt, welches durch Verdünnung mit Wasser daraus abgeschieden werden kann, und dass dieses Oel grosse Aehnlichkeit mit Petroleum hat. Sandrock gibt ferner an, dass die Schwefelsäure keinen huminartigen Körper ungelöst zurücklasse. Es muss ein eigenthümliches Gusseisen gewesen sein, womit Sandrock gearbeitet hat.

Specifisches Gewicht des Eisenoxyds.

H. Rose[2]) hat das specifische Gewicht des Eisenoxyds bestimmt und gefunden, dass das Eisenoxyd, welches durch Ammoniak aus einer Eisenchloridlösung gefällt und nachher über einer Spirituslampe gelinder geglüht worden ist, 5,169 specifisches Gewicht hat. Nach einem dreistündigen Glühen im Kohlenfeuer war es = 5,037. Das specifische Gewicht des natürlichen krystallisirten Eisenglanzes hat Rose = 5,191, 5,214 und 5,230 gefunden, welche letztere Bestimmung für das Eisenoxyd ein Atomvolum von 191 gibt.

Fällung von Schwefeleisen.

Blumenau[3]) hat die Bemerkung gemacht, dass Eisen nicht vollständig durch Schwefelalkalien niedergeschlagen wird, wenn die Flüssigkeit, worin sich das Eisen aufgelöst befindet, einen grossen Ueberschuss an Alkali enthält. Bei einer solchen Fällung muss daher das freie Alkali möglichst genau vorher neutralisirt werden.

Atomgewicht des Cer's.

Marignac[4]) hat einige Versuche in der Absicht angestellt, um das Atomgewicht des Cers genauer zu

1) Berzelius' Jahresb. 1843, S. 125.
2) Poggend. Ann. LXXIV, 440.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 125.
4) Arch. ph. nat. Aug. S. 265.

bestimmen. Ein nach den früher bekannten Methoden dargestelltes Gemenge von Ceroxyd mit Lanthanoxyd und Didymoxyd reinigte er auf die Weise, dass er es zuerst mit verdünnter Salpetersäure behandelte, wobei es jedoch nothwendig ist, dass das Gemenge keine basisch-schwefelsaure Salze von den Basen enthält. Nach wiederholten Behandlungen mit verdünnter Salpetersäure wurde das Ungelöste mit einer concentrirteren Säure digerirt, um so viel wie möglich von den beiden letzten Oxyden auszuziehen. Dann wurde das Ceroxyd in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die rothgelbe Lösung von dem Ungelösten abgegossen und mit vielem Wasser verdünnt, wodurch sich basisches schwefelsaures Ceroxydul-Oxyd in Gestalt eines gelben Pulvers niederschlug, welches in Wasser fast unauflöslich ist, und welches also sehr leicht von fremden Einmengungen befreit werden kann. Das schwefelsaure Ceroxydoxydul wurde dann mit Wasser, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gekocht, wobei es sich unter Entwickelung von Chlor auflöste und nach dem Verdunsten der Lösung schwefelsaures Ceroxydul lieferte. Dieses schwefelsaure Ceroxydul ist farblos und schiesst bei langsamer Verdunstung der Lösung in geraden rhomboidischen Octaedern an. Es ist in kaltem Wasser weit auflöslicher als in warmem, weshalb auch das Salz, welches für die Atomgewichts-Bestimmungen angewandt werden sollte, auf die Weise noch weiter gereinigt wurde, dass er es wiederholt in kaltem Wasser auflöste und durch Aufkochen der gesättigten Lösung wieder ausfällte. Erst in der Glühhitze gibt dieses Salz etwas Schwefelsäure ab. Durch Zersetzung dieses Salzes mit Chlorbarium gaben bei 3 Versuchen 100 Theile desselben 122,68 122,0 und 122,51, Theile schwefelsauren Baryt, als Mittel davon

also 122,4 Theile, wonach, wenn man das von Marignac, S. 42, bestimmte Atomgewicht des Bariums für die Berechnung zu Grunde legt, das Cerium ein Atomgewicht von 590,2 haben würde. Aber Marignac glaubt mit Grund auf diese Zahl kein völliges Vertrauen legen zu können, weil es sich zeigte, dass der gefällte schwefelsaure Baryt Cer-haltig war, und weil der schwefelsaure Baryt eine Neigung hat, sich in Cer-haltigen Flüssigkeiten aufzulösen. Diese Umstände halten allerdings einander das Gegengewicht doch müssten die Grenzen bestimmt werden, in welchen eine für das Cerium auf diese Weise erhaltene Zahl als sicher angesehen werden könnte. Marignac hat daher versucht, mittelst titrirter Lösungen von $\dot{Ce}\dddot{S}$ und von BaCl dieses zu realisiren, wobei er beachtete, wenn einerseits das Chlorbarium und anderseits das schwefelsaure Ceroxydul keine Fällung mehr hervorbrachte. Auf diese Weise bekam er

	Schwefelsaures Ceroxydul	Chlorbarium Minimum	Chlorbarium Maximum	Atomgewicht des schwefelsauren Ceroxyduls Maximum	Minimum	Mittel
A	11,014	11,990	12,050	1196,3	1188,2	1192,2
A	13,194	14,365	14,425	1194,0	1189,0	1191,5
B	13,961	15,225	15,285	1192,0	1187,4	1189,7
B	12,627	13,761	13,821	1192,8	1187,7	1190,2
B	11,915	12,970	13,030	1194,3	1188,7	1191,3
C	14,888	16,223	16,283	1193,0	1188,6	1190,8
C	14,113	15,383	15,423	1192,7	1189,5	1191,1
D	13,111	14,270	14,330	1194,4	1189,4	1191,9
D	13,970	15,223	15,283	1193,0	1188,3	1190,6

Marignac glaubt nun den Schluss ziehen zu können, dass das Atomgewicht des schwefelsauren Ceroxydul durch das Mittel aller dieser Versuche nämlich durch die Zahl 1190,8 ausgedrückt werde, und dass folglich das danach berechnete Atomgewicht für das Cerium, 590,8, nicht unsicherer sei, als zwei Ein-

heiten. Zukünftige Versuche über die Quantität von schwefelsaurem Ceroxydul, welche aus einem gewissen Oxydationsgrade des Cers erhalten wird, dürften wohl noch sicherer entscheiden, wie es sich damit verhalte.

Ceroxydoxydul.

Bei dieser Gelegenheit hat Marignac die Zusammensetzung des Ceroxyds zu bestimmen gesucht, welches durch Glühen von salpetersaurem Ceroxydul erhalten wird. Ungeachtet dabei wohl nach einem ungleich starken Glühen schwerlich ein constantes Gewicht erhalten werden kann, so hat es sich doch gezeigt, dass das Product nahezu von $3\dot{\mathrm{Ce}} + 2\ddot{\overline{\mathrm{Ce}}}$ ausgemacht wird. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure zeigt es sich in dieser fast unauflöslich, aber es löst sich sehr leicht darin, wenn man es damit bis zum Sieden erhitzt und etwas Eisenchlorür hinzufügt.

Basisches schwefelsaures Ceroxydoxydul.

Ausserdem hat Marignac das basische schwefelsaure Ceroxydoxydul analysirt, welches als gelbes im Wasser unauflösliches Pulver erhalten wird, wenn man eine sehr saure Lösung von schwefelsaurem Ceroxydoxydul mit Wasser verdünnt, und dessen Bildung sich der Verf. zur Reinigung des Cer's von anderen Einmengungen bediente. Nach dem Trocknen bei $+ 100^{0}$ wird es von $3\dot{\mathrm{Ce}}\dddot{\mathrm{S}} + \ddot{\overline{\mathrm{Ce}}}\dddot{\mathrm{S}} + 7\dot{\overline{\mathrm{H}}}$ ausgemacht.

Cer, gefunden auch ausserhalb Skandinavien.

Kerndt[1]) hat einige Mineralien analysirt, nämlich den Bodemit und Muromontit, welche im sächsischen Erzgebirge vorkommen und welche sowohl Yttererde als auch Cer und Lanthan enthalten. Diese Körper sind nun also ausser in Skandinavien auch in Europa angetroffen worden.

---

1) Journ. für pract. Chemie XLIII, 207.

Salze. In der Absicht, um für die Farben-Veränderung organischer Körper die theoretischen Ansichten zu erforschen, nach welchen die Salze betrachtet werden müssen, hat Wilson[1]) einige Versuche über das Verhalten der wasserfreien und wasserhaltigen schwefligen Säure zu Lackmus und einigen anderen Körpern angestellt. Ich trete vollkommen den zuletzt von Wilson gefassten Schluss über die Hauptfrage bei, dass nämlich diese Versuche darüber nichts entscheiden.

Hydrate. Fremy[2]) hat seine Untersuchungen über die Hydrate fortgesetzt, welche sich im vorigen Jahresberichte, S. 101, zum Theil angeführt finden, und welche in Betreff der Antimonsäure und des Zinnoxyds im Vorhergehenden angeführt worden sind. Er gibt jetzt an, dass er glaube, dass das Wasser nicht immer allein die Eigenschaften der Säuren bedinge, weil sowohl $\ddot{C}$ als auch $\ddot{S}$, $\dddot{S}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, $\dddot{Si}$, $\dddot{B}o$, $\ddot{S}n$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}b}$ u.s.w. sich in wasserfreiem Zustande mit Basen vereinigen und diese vollkommen neutralisiren könnten. Inzwischen ist er der Ansicht, dass das Wasser in vielen Fällen eine Hauptrolle spiele, welche sich auch für $\ddot{S}n$ und für $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}b}$ herausgestellt habe. In Betreff des Kupferoxydulhydrats führt er an, dass es sich in Säuren auflöse und dabei Salze bilde, während das wasserfreie Kupferoxydul dabei in Metall und in ein Oxydsalz zersetzt werde.

Krystallisirte Verbindungen auf trocknem Wege dargestellt. Ebelmen[3]) hat nun eine ausführliche Abhandlung über die von ihm auf trocknem Wege hervorgebrachten Krystallisationen publicirt, worüber sich im vorigen Jahresberichte, S. 4, eine vorläufige Mittheilung

---

1) Chem. Soc. Quaterly, Journal, I, 332.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 385.
3) Das. XXII, 211.

im Auszuge findet. Rother, blauer, schwarzer und farbloser Spinell sowie auch Cymophan, $\dot{\mathrm{Mn}}\,\ddot{\bar{\mathrm{Al}}}$, $\dot{\mathrm{Fe}}\,\ddot{\bar{\mathrm{Al}}}$, $\dot{\mathrm{Co}}\,\ddot{\bar{\mathrm{Al}}}$, $\dot{\mathrm{Ca}}\,\ddot{\bar{\mathrm{Al}}}$ und $\dot{\mathrm{Ba}}\,\ddot{\bar{\mathrm{Al}}}$, sind sämmtlich von ihm dargestellt, meistens analysirt und in Betreff ihrer physikalischen Eigenschaften genauer untersucht worden. Die Methode ihrer Darstellung besteht darin, dass er die betreffenden Bestandtheile in gehörigen Proportionen, mit geschmolzener und pulverisirter Borsäure vermischte und das Gemenge auf einer flachen Platinschale, auf eine unglasirte und ebenfalls flache Porcellanschale gesetzt, in eine solche Kapsel brachte, wie sie zum Brennen von Porcellan in Porcellanfabriken angewandt wird. Nachdem dann eine Oeffnung daran angebracht worden war, um den sich verflüchtigenden Dämpfen der Borsäure einen leichteren Ausweg zu verschaffen, wurde die Vorrichtung in einen Porcellanofen eingesetzt und dann der Hitze unterworfen, welche bei dem Porcellanbrennen von Anfang bis zu Ende stattfindet.

Ausser den vorhin angeführten Verbindungen hat er mehrere Arten von Chromeisen, nämlich $\dot{\mathrm{Mg}}\,\ddot{\bar{\mathrm{Cr}}}$ und $\dot{\mathrm{Mn}}\,\ddot{\bar{\mathrm{Cr}}}$, dargestellt. Aber bei den Versuchen ein $\dot{\mathrm{Ca}}\,\ddot{\bar{\mathrm{Cr}}}$ darzustellen, bekam er auf diese Weise nur krystallisirtes $\ddot{\bar{\mathrm{Cr}}}$. Auf dieselbe Weise hat er farblosen und gefärbten Smaragd sowie auch Peridot künstlich dargestellt. Bei den Versuchen, um durch ähnliches anhaltendes Glühen von borsaurer Thonerde krystallisirte Thonerde darzustellen, konnte diese Erde nicht anders als in Gestalt eines weissen Pulvers erhalten werden. Als er aber dann Borax als Lösungsmittel anwandte, wurden sehr regelmässige Krystalle von der Form des Corunds erhalten.

Ebelmen schlägt allerdings auch die Anwendung

von Phosphorsäure und phosphorsauren Alkalien, anstatt der Borsäure, vor, aber man stösst in seiner Abhandlung auf keinen Fall, in welchem er davon Anwendung gemacht hätte. Diese schönen Versuche, welche Ebelmen der Fortsetzung in solchen Oefen anempfiehlt, welche eine noch höhere und anhaltendere Hitze als Porcellanöfen hervorbringen, werden uns unleugbar in Zukunft viele Verbindungen kennen lehren, die noch nicht untersucht worden sind.

Verhalten der Cyanüre und Doppelcyanüre in der Hitze.

Rammelsberg[1]) hat jetzt genauer die Einzelheiten seiner Versuche über das Verhalten der Cyanüre und Doppelcyanüre in der Hitze mitgetheilt, worüber Einiges nach einer vorläufig bekannt gemachten Notiz im vorigen Jahresberichte, S. 33, mitgetheilt wurde. *Cyansilber* gibt dabei die Hälfte seines Gehalts an Cyan ab, und das dabei entwickelte Gas unterscheidet sich nicht von gewöhnlichem Cyangas. Der von dem Cyansilber hinterbleibende Rückstand wird weder von Salpetersäure noch von Schwefelsäure angegriffen. *Berlinerblau*, wie es durch Fällung von Eisenchlorid mit Kaliumeisencyanür und also bekanntlich Kali-haltig erhalten wird, verliert nach dem Trocknen bei + 30 bis 40° sehr variirende Quantitäten von Wasser, wenn man es auch einerlei Temperaturen aussetzt, und wasserfrei wird es nicht eher, als bei + 250°, bis wohin es dann 27,25 Procent Wasser abgegeben hat. Rammelsberg konnte am Berlinerblau nicht das Feuer-Phänomen beobachten, welches nach früheren Angaben daran vor sich gehen soll, wenn man es zuletzt erhitzt. Der Rückstand nach dem Erhitzen kann auf das Genaueste durch $Fe^7C^7N^3$ ausgedrückt werden, woraus folgt, dass aus dem Berlinerblau

1) Poggend. Ann. LXXIII, 80.

beim Erhitzen 11 Atome Kohlenstoff und 6 N ausgetreten sind. — Kalium-freies Berlinerblau, welches durch Wasserstoffeisencyanür aus einem überschüssig vorhandenen Eisenoxydsalz niedergeschlagen wird, wird schon beim Trocknen zersetzt und es scheint lufttrocken 21 und nach dem Trocknen bei + 100° noch 9 Atome Wasser zu enthalten. Beim Glühen lässt es einen Eisen-reicheren und Kohle-ärmeren Rückstand zurück. *Wasserstoffeisencyanür* gibt beim Erhitzen zunächst eine gelbgraue Masse, welche nichts anderes als Eisencyanür zu sein scheint; aber nach anhaltendem strengen Glühen bleibt eine Verbindung zurück, deren Zusammensetzung sich einigermassen durch die Formel $Fe^7 C^{10} N 2\frac{1}{2}$ ausdrücken lässt. *Kaliumeisencyanür* gibt unter Entwickelung von Stickgas einen schwarzen Rückstand, welcher leicht zerfliesst, und welcher, wenn das darin enthaltende Cyankalium mit Alkohol ausgezogen worden ist, Eisen und Kohlenstoff der Formel $Fe C^2$ entsprechend enthält. Auf dieselbe Weise giebt *Calciumeisencyanür* Cyancalcium und $Fe C^2$. *Zinkeisencyanür* gibt einen Rückstand, worin die Grundstoffe nach der Formel $Zn^2 Fe C^6 N^2$ enthalten sind, der aber doch nicht $2 Zn Cy + Fe C^2$ ist, weil man darin mit einem Mikroscope metallische Körner sieht, welche wahrscheinlich Zink sind. Ausserdem entwickelt dieser Rückstand Wasserstoffgas, wenn man ihn mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Bei + 180° getrocknetes *Bleieisencyanür* gibt einen Rückstand, welcher $Pb^2 Fe C^4 N 1\frac{1}{2}$ enthält. *Kupfereisencyanür* $= 2 Cu Cy + Fe Cy + 7 \dot{H}$ kann nicht ohne Zersetzung von seinem Wasser befreit werden, weil es schon bei + 150° blau wird und zuerst Cyan und darauf Ammoniak entwickelt. Der Rückstand nach dem Glühen enthält $Cu^6 Fe^3 C^{10} N 4\frac{1}{2}$. *Cyanzink* ist wasserfrei und

verändert sich nicht in der stärksten Hitze. *Cyanni-ckel* enthält 1½ Atom Wasser und lässt beim Erhitzen einen schwarzen Rückstand zurück, der unter Vermehrung seines Volums ein starkes Feuer-Phänomen zeigt, und der Rückstand enthält dann $Ni^6C^{12}N$. *Cyan-kobalt* enthält 3 Atome Wasser, wovon die Hälfte bei $+ 200^0$ weggeht. Es gibt beim Erhitzen einen schwarzen Rückstand, der beim Erhitzen sehr an Volum zunimmt mit Feuer-Erscheinung, und welcher dann die Bestandtheile der Formel $Co^6C^{12}N$ enthält. *Kupfer-cyanür* ist weiss und wird leicht erhalten, wenn man das gelbe Cyanid bis zu 100^0 erhitzt. Beim gelinden Erhitzen verändert es sich fast gar nicht, aber in der Hitze eines gewöhnlichen Windofens verliert es die Hälfte seines gebundenen Cyans.

Zusammensetzung der Cyanüre.

Laurent[1]) erklärt sich darüber unzufrieden, dass Rammelsberg gleichwie mehrere Andere sich mit seinen Formeln für die in der Natur vorkommenden Kieselsäure-Verbindungen nicht sehr haben befriedigen können, und er hat nun, um den Vorzug seiner theoretischen Ansichten und seiner Aufstellungsweise von chemischen Formeln darzulegen, für eine grosse Menge von Cyanüren die Formeln nach seiner Art aufgestellt. Laurent ist der Ansicht, dass die alten Formeln für

Kaliumeisencyanür	$2K\,C^2N + FeC^2N + 3\dot{H}$
Die Doppelverbindung von Kaliumeisencyanür und Bariumeisencyanür	$\left\{\begin{matrix}2K\,C^2N + FeC^2N\\ 2BaC^2N + FeC^2N\end{matrix}\right\} + 6\dot{H}$
Berlinerblau	$3FeC^2N + FeC^6N^3 + 9\dot{H}$

nicht der wahre Ausdruck von dem sind, was die

1) Compt. rend. XXVI, 295.

Wissenschaft über diese Verbindungen gewonnen hat, und er nimmt für Stickstoff und Wasserstoff dieselben Principien an, wie Berzelius für ihre Atomgewichts-Bestimmungen, aber für Kohlenstoff, Kalium und Eisen nur die Hälfte von den Atomgewichten, wie diese aus den Berzelius'schen Ansichten folgen, wonach er die Formeln für die angeführten Verbindungen in folgender Art aufstellt:

Für das Kaliumeisencyanür $= C^2N^2Fe_{\frac{2}{3}}K_{\frac{4}{3}} + \dot{H}$

– die Doppelverbindung $= C^2N^2Fe_{\frac{2}{3}}Ba_{\frac{2}{3}}K_{\frac{2}{3}} + \dot{H}$

– das Berlinerblau $= C^2N^2Fe_{\frac{2}{3}}f_{\frac{1}{3}} + 2\dot{H}$.

Er nimmt dabei an, dass das Eisen im Eisenoxyd nur $\frac{2}{3}$ von dem in dem Eisenoxydul befindlichen Atomgewicht habe, und er repräsentirt dieses Eisenatom mit f. Indem er ferner das Platinoxydul als Pt^2O betrachtet, das Platinoxyd mit pt^2O repräsentirt, und mit M das zur Sättigung eintretende Metall bezeichnet, stellt er folgende Formeln auf:

Für eine Eisencyanid-Verbindung C^2N^2fM

– seine Platincyanür-Verbindung C^2N^2PtM

– seine Platini-Platinocyanüre $C^2N^2Pt_{\frac{2}{3}}pt_{\frac{4}{3}}M_{\frac{4}{3}}$.

Möge nun jeder Chemiker, welcher ein Freund von Ordnung in der Wissenschaft ist, selbst entscheiden, ob es wahrscheinlich ist, dass wir, wenn man uns zuerst in solchen Irrgängen verwirrt, den Faden finden können, der uns auf den richtigen Weg der Wissenschaft führt. Die Harmonie, welche unläugbar in dem Ansehen der Formeln von Laurent, wenn man bloss auf sie ein Augenmerk richtet, stattfindet, ist an sich selbst nur scheinbar, weil das Unsymmetrische hinter den sonderbaren Annahmen verborgen worden ist, welche durch zwei verschiedene Atom-

gewichte für mehrere in die Verbindungen eintretenden Elemente gemacht worden sind.

Fabrication von Kaliumeisencyanür.

Pelouze[1]) hat die Mittheilung gemacht, dass Possoz und Boisiere eine Fabrik von Kaliumeisencyanür angelegt haben, worin diese täglich 1000 Kilogrammen von diesem Salze darstellen. Die Bereitung gründet sich auf die schon vor einigen Jahren gemachte Beobachtung, dass Cyankalium gebildet wird, wenn atmosphärische Luft in einer sehr hohen Temperatur über ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohlenpulver geleitet wird.

Doppelsalze von Quecksilbercyanid.

Custer[2]) hat einige neue Doppelsalze von Cyanquecksilber dargestellt. Er bereitete sie auf die Weise, dass er die sie bildenden Bestandtheile in abgewogenen Atomgewichts-Verhältnissen vermischte und die Lösung derselben dann zur Krystallisation verdunstete.

Quecksilbercyanid-Jodnatrium, $2HgCy + NaJ + 4\dot{H}$, bildet kleine, farblose, durchscheinende, sehr seideglänzende, geschobene, vierseitige Prismen. Aus einer Lösung in Alkohol schiesst es beim Verdunsten über Schwefelsäure in quadratischen Tafeln an, und es verliert bei $+ 150^0$ wenig und nur hygroscopisches Wasser. Das gebundene Wasser geht erst bei $+ 210^0$ daraus weg, in welcher Temperatur auch ein wenig Quecksilberjodid anfängt sich zu sublimiren. Es löst sich in $4\frac{1}{2}$ Theil Wasser von 18^0 und in fast gleichen Theilen siedendem. Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es $6\frac{1}{2}$ und im Sieden nur 2 Theile Alkohol zur Auflösung.

Quecksilbercyanid-Jodbarium, $2HgCy + BaJ + 4\dot{H}$ krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, perlmut-

1) Compt. rend. XXVI, 203.
2) Archiv der Pharm. LVI, 1.

terglänzenden, feinen Blättern. In Berührung mit der Luft wird es leicht an der Oberfläche zersetzt und dadurch roth gefärbt. Es löst sich bei + 16° in $16\frac{1}{2}$ Theilen und im Sieden in $\frac{3}{8}$ Wasser. Von 90 procentigem Alkohol bedarf es bei + 16° dagegen $22\frac{1}{2}$ und im Sieden nur $1\frac{3}{8}$ Theile zur Auflösung.

Quecksilbercyanid-Jodstrontium, 2HgCy + SrJ + 6$\dot{H}$, ist im Ansehen der Bariumverbindung ähnlich. Es ist in 7 Theilen Wasser von + 18° und in $\frac{1}{3}$ siedendem Wasser auflöslich. Von 90 procentigem Alkohol bedarf es in der Kälte 4 und in der Siedhitze $\frac{5}{8}$ Theile zur Auflösung. Zwischen + 100° und 105° gehen 2 Atome und bei + 150° noch einmal 2 Atome Wasser daraus weg.

Quecksilbercyanid-Bromcalcium, 2HgCy + CaBr + 5$\dot{H}$, bildet durchsichtige, glänzende, geschobene vierseitige Prismen, die in der Luft leicht verwittern. Es löst sich in gleichen Theilen Wasser von + 18° und in $\frac{1}{4}$ seines Gewichts siedendem Wasser. Von 90 procentigem Alkohol bedarf es in der Kälte 2 Theile und im Sieden seine gleiche Gewichtsmenge zur Auflösung. Ueber Schwefelsäure und bei + 100° gehen 2 Atome Wasser daraus weg, bei + 140° noch einmal 2 Atome, und das letzte Wasseratom wird erst in höherer Temperatur ausgetrieben.

Custer versuchte auch neue Verbindungen von Quecksilbercyanid und Sauerstoffsalzen darzustellen, und er bekam zwar mit essigsaurem Natron einmal nadelförmige Krystalle, die sich bei der Analyse nach der Formel HgCy + $\dot{N}aC^4H^3O^3$ + 7$\dot{H}$ zusammengesetzt zeigten, woraus aber beim Umkrystallisiren beide Salze getrennt wieder anschossen. Die Versuche, mit schwefelsaurem Kali oder Natron, mit wein-

saurem Kali, essigsaurem Bleioxyd, essigsaurem Zinkoxyd und mit oxalsaurem Kali solche Verbindungen hervorzubringen, führten ebenfalls zu keinem Resultat.

Platincyanür-Verbindungen.

Quadrat[1]) hat nun angegeben, dass das von ihm (s. den vorigen Jahresbericht, S. 154) dargestellte Wasserstoffplatincyanür mit einer Rhodanverbindung verunreinigt gewesen sey, und dass folglich die Abweichung von der Gmelin'schen Salzklassen-Reihe dadurch veranlasst worden wäre, und daher seine Ansicht, eine neue Klasse gefunden zu haben, unrichtig sey. Dieses wird auch durch die von Baumert angestellte Analyse des Magnesiumsalzes bestätigt. Laurent[2]) giebt ebenfalls an, dass er nach gehöriger Reinigung nicht hätte solche Verbindungen darstellen können, wie sie von Quadrat angegeben worden seyen. Inzwischen theilt nun Quadrat mit, dass wenn man seinen früheren Kupferniederschlag mit Talkerde oder mit Barytwasser im Sieden zersetze, und dann nach dem Auskrystallisiren die Mutterlauge untersuche, darin Salze gefunden würden, deren Zusammensetzung von der des Gmelin'schen Platincyanürsalzes abweiche, und welche völlig farblos und in Alkohol viel leichter löslich wären.

Dithionigsaure Salze.

Kessler[3]) hat einige dithionigsaure Salze untersucht. In Betreff des *dithionigsauren Kali's* finden verschiedene Angaben über den Wasserstoffgehalt desselben statt. Als er eine heisse Lösung von zweifach-chromsaurem Kali zu einer ebenfalls warmen Lösung von KS^5 setzte, das gefällte grüne Chromoxyd abfiltrirte und die Flüssigkeit bei + 30° verdunstete, bekam er ein in vierseitigen Prismen angeschossenes

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 249.
2) Compt. rend. XXVI, 298.
3) Poggend. Ann. LXXIV, 274.

Salz, welches übereinstimmend mit den Resultaten von Rammelsberg nach der Formel $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}$ zusammengesetzt war. Aus der davon vorsichtig abgegossenen Mutterlauge bildeten sich, wenn sie heftig geschüttelt wurde, neue körnige Krystalle, welche nach ihrer Umkrystallisirung sehr gross waren und ein Rhombenoctaeder zur Grundform hatten. Sie waren nach der Formel $3\dot{K}\ddot{S} + 5\dot{H}$ zusammengesetzt, welches wiederum mit der Analyse eines dithionigsauren Kali's von Döpping, wiewohl nicht mit der Formel dieses Chemikers, übereinstimmt.

Ein Doppelsalz von *dithionigsaurem Kali* und *Quecksilbercyanid* konnte Kessler nur ein Mal darstellen. Es schoss in grossen vierseitigen Prismen an, die in der Luft bald gelb wurden und über Schwefelsäure 2 Procent Wasser verloren. Das so getrocknete Salz ist nach der Formel $\dot{K}\ddot{S} + HgCy$ zusammengesetzt.

Dithionigsaurer Strontian wird am besten erhalten, wenn man die warmen concentrirten Lösungen von 7 Theilen salpetersaurem Strontian und 6 Theilen dithionigsaurem Natron vermischt, worauf es beim Erkalten daraus anschiesst. Rammelsberg hatte schon früher gezeigt, dass dieses Salz mit 5 Atomen Wasser krystallisirt, von denen beim Erhitzen bis zu $+ 180^{0}$ ein Atom zurückgehalten wird. Kessler hat nun dargelegt, dass das Salz $\dot{Sr}\ddot{S} + \dot{H}$ krystallisirt erhalten werden kann, wenn man es aus einer Lösung anschiessen lässt, welche $+ 50^{0}$ oder darüber warm ist.

Dithionigsaure Kalkerde wird erhalten, wenn man 7 Theile krystallisirtes Chlorcalcium mit 8 Theilen dithionigsaurem Natron vermischt, die Lösung dersel-

ben verdunstet, dabei das zuerst daraus anschiessende Chlornatrium entfernt, und dann zuletzt das dithionigsaure Kalksalz daraus anschiessen lässt.

Ein Doppelsalz von *dithionigsaurem Kali* mit *dithionigsaurer Talkerde* wurde erhalten, als er gleiche Atomgewichte von $\dot{K}\ddot{\bar{S}}$ und von $\dot{M}g\ddot{\bar{S}}$ in der Wärme vermischte und die Flüssigkeit erkalten liess, wo dann zuerst das schwefelsaure Doppelsalz von Kali und Talkerde anschoss, und darauf in niedriger Temperatur das hier erwähnte Doppelsalz.

Ein Doppelsalz von *dithionigsaurem Ammoniumoxyd* und *dithionigsaurer Talkerde* wird erhalten, wenn man das entsprechende schwefelsaure Doppelsalz mit dithionigsaurem Strontian vermischt. Die Lösung desselben zersetzt sich leicht in der Wärme und setzt erst unter dem Gefrierpunkte des Wassers Krystalle ab, welche leicht zerfliessen. Nach der auf den Gehalt an Talkerde und an Schwefel ausgeführten Analyse ist es nach der Formel $\dot{N}H^4\ddot{\bar{S}} + \dot{M}g\ddot{\bar{S}} + 6\dot{H}$ zusammengesetzt.

Salpetrigsaure Salze.

Fischer[1]) hat gewisse salpetrigsaure Salze untersucht, wiewohl nur in Betreff ihrer Bereitungsweise und einiger ihrer Eigenschaften.

Salpetrigsaures Kali bildet den grössten Theil von der Masse, welche nach starkem Glühen des Salpeters zurückbleibt. Um jedoch das darin gebildete Salz von eingemengtem Salpeter und freiem Kali befreit zu erhalten, löst man die Masse in siedendem Wasser und lässt den Salpeter durch Erkalten grösstentheils herauskrystallisiren, neutralisirt dann die Flüssigkeit mit Essigsäure und vermischt sie mit ihrem doppeltem Volum 90 procentigem Alkohol. Das Ge-

1) Poggend. Ann. LXXIV, 115.

misch theilt sich dann in drei Schichten: die unterste ist ausgefällter Salpeter, die mittlere eine Lösung von salpetrigsaurem Kali in Wasser und die oberste eine Lösung von essigsaurem Kali in Alkohol. Durch Verdunsten der mittleren gelben Schicht über Schwefelsäure wird dann das Salz in undeutlichen, weissen Krystallen erhalten, welche leicht zerfliessen.

Salpetrigsaures Natron wird eben so, wie das Kalisalz bereitet, inzwischen bilden sich bei dem Zusatze von Alkohol nur zwei Schichten. Nach dem Verdunsten der untersten Schicht bis zur Trockne muss die trockne Masse der Luft zum Zerfliessen ausgesetzt werden, wobei nur das salpetrigsaure Salz Wasser anzieht und das salpetersaure Salz ungelöst zurückbleibt. Beim Verdunsten des zerflossenen Theils wird dann das Salz krystallisirt erhalten.

Salpetrigsaurer Baryt wird ebenfalls erhalten, wenn man salpetersauren Baryt angemessen schmilzt, die Masse in Wasser auflöst, aus der Lösung den freien Baryt durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und nun Alkohol hinzufügt. Das Salz bleibt dabei in dem Alkohol aufgelöst und wird beim Krystallisiren daraus in feinen nadelförmigen, regulären sechsseitigen Prismen und theils in kurzen dicken und tafelförmigen rhombischen Prismen erhalten.

Das *Strontiansalz* wird eben so, wie das Barytsalz bereitet. Es krystallisirt in Nadeln und zerfliesst langsam.

Das *Kalksalz* wird am besten durch Fällung einer warmen Lösung von dem Silbersalz mit Kalkwasser bereitet. In der Flüssigkeit bleibt jedoch immer noch etwas von dem Silberoxydsalz, weshalb Schwefelwasserstoff hineingeleitet werden muss. Aus der dann

filtrirten Flüssigkeit schiesst das Salz in Prismen an. Es zerfliesst leicht und ist in Alkohol auflöslich.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird erhalten, wenn man das Silbersalz mit weniger Salmiak zersetzt, als zu dieser Zersetzung erforderlich seyn würde, und dann den Rest des Silbers durch Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit niederschlägt. Es bildet nadelförmige Krystalle, welche an der Luft beständig sind.

Das *Talkerdesalz* wird ähnlich wie das Kalksalz dargestellt. Die Lösung muss dann, wie bei den meisten anderen dieser Salze, über Schwefelsäure verdunstet werden, damit sich das Salz darin nicht zersetze. Man erhält es dabei in Gestalt einer blättrigen Salzmasse, die leicht zerfliesst, sich beim Erwärmen leicht zersetzt und sich leicht in Alkohol auflöst.

Das *Silberoxydsalz* löst sich nach Fischer in 300 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Behandelt man etwas concentrirte Lösungen von salpetrigsaurem Silberoxyd mit einem Ueberschuss von salpetrigsaurem Kali, so löst sich das erstere auf und beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme von höchstens 30 bis 40° schiesst daraus ein Doppelsalz von *salpetrigsaurem Silberoxyd-Kali* an in zwei verschiedenen Formen, welche beide rhombische Tafeln sind, die aber verschiedene Winkel haben. Es ist luftbeständig und hat eine hell gelbe Farbe. Durch Wasser wird es so zersetzt, dass sich das Kalisalz auflöst und das Silbersalz abscheidet.

Salpetrigsaures Palladiumoxydul-Kali schlägt sich als ein weisses oder nur wenig gelb gefärbtes krystallinisches Pulver nieder, wenn man concentrirte Lösungen der beiden darin eintretenden Salze vermischt. Wird die Lösung in gelinder Wärme ver-

dunstet, so erhält man das Salz in grossen gelben Krystallen. Das Salz krystallisirt in dreierlei Formen: 1. in Prismen von 61°,5; 2. in rhombischen Tafeln, und 3. in *rothen* sechsseitigen Prismen. Die ersten Krystalle verwittern, aber nicht die beiden letzteren, welche luftbeständig sind.

Salpetrigsaures Bleioxyd-Kali krystallisirt in sechsseitigen Prismen, welche eine orangegelbe Farbe haben, wenn man das Kalisalz mit der Lösung von einem Bleisalz vermischt und die Flüssigkeit verdunstet. Es löst sich leicht in Wasser auf.

Salpetrigsaures Nickeloxydul-Kali bildet kleine, schön braunrothe Octaeder. Die Bildung dieses Salzes scheint von Umständen abzuhängen, die noch nicht völlig erforscht worden sind. Es löst sich mit grüner Farbe in Wasser auf.

Salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali wird leicht gebildet und als ein gelbes nicht krystallinisches und in Wasser unauflösliches Pulver niedergeschlagen, wenn man die Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit der Lösung von dem Kalisalze vermischt. Da man durch die Bildung dieses Salzes die Gegenwart von $\frac{1}{1000}$ Kobalt in einer Flüssigkeit entdecken kann, so schlägt Fischer vor, das salpetrigsaure Kali zur Scheidung des Kobalts von Nickel anzuwenden.

Säuren des Phosphors.

In dem verflossenen Jahre haben sich mehrere Chemiker mit einem allgemeineren Studium der verschiedenen Phosphorsäuren beschäftigt. Ungeachtet unsere Kenntnisse von diesen Säuren durch diese Untersuchungen bedeutend erweitert worden sind, so werden wir doch finden, dass es darin nicht an einander widersprechenden Angaben in den einzelnen Reactions-Verhältnissen mangelt, welche unläugbar darauf hindeuten, dass die näheren Verhältnisse bei

der Bereitung der Verbindungen nicht genauer beobachtet worden, und dass also noch wesentliche Lücken in diesen Untersuchungen auszufüllen übrig geblieben sind.

Allgemeine Charaktere derselben.

H. Rose[1]) hat hauptsächlich ein qualitatives Studium der Meta- und Pyro-Phosphorsäuren vorgenommen, und er hat dabei gezeigt, dass diese Säuren wesentlich von einander abweichende Eigenschaften besitzen, je nachdem sie auf eine ungleiche Weise dargestellt worden sind, während sie dabei die Sättigungscapacitäten behalten, welche beide Säuren charakterisiren. Was z. B. die Metaphosphorsäure oder, wie ich sie demnach nennen will, die εPhosphorsäure anbetrifft, so scheint sie in mehreren Unter-Modificationen auftreten zu können, namentlich 1. in der, welche durch Verbrennung des Phosphors in Sauerstoffgas gebildet wird, und welche ich mit $\varepsilon^{1}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ bezeichnen will, 2. in der, welche in Graham's metaphosphorsaurem Natron enthalten ist, einem Salz, welches erhalten wird, wenn man saures phosphorsaures Natron oder phosphorsaures Ammoniumoxyd-Natron schmilzt und die geschmolzene Masse rasch abkühlen lässt. Dieses Salz ist zerfliesslich und ich werde die Säure darin mit $\varepsilon^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ bezeichnen. Diese Säuren unterscheiden sich wesentlich durch ihr ungleiches Verhalten gegen Chlorbarium, indem nämlich die Säure $\varepsilon^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ (wenn man sie durch Schwefelwasserstoff aus ihrem weissen Silbersalze abgeschieden hat) keinen Niederschlag mit Chlorbarium bildet, wiewohl nach längerer Zeit ein flockiger Niederschlag entsteht; aber Barytwasser giebt nachher einen Niederschlag, selbst wenn man nur so

---

1) Poggend. Ann. LXXVI, 1.

viel davon zusetzt, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt. Die Säure $\varepsilon^{1}\ddot{\overline{P}}$ giebt dagegen mit Chlorbarium sogleich einen Niederschlag, und es ist von der Säure ein bedeutender Ueberschuss erforderlich, um diesen Niederschlag aufzulösen; wird aber dann Barytwasser hinzugefügt, so wird der Niederschlag noch bedeutender. Das Natronsalz von $\varepsilon^{2}\ddot{\overline{P}}$ bildet in Chlorbarium einen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit sauer wird, und dieser Niederschlag löst sich, gleichwie auch die meisten dieser Säure, wieder auf, wenn man einen Ueberschuss von dem Natronsalz zusetzt. Alle Fällungen, welche durch das Natronsalz von $\varepsilon^{2}\ddot{\overline{P}}$ gebildet werden, haben ein gewisses ölartiges oder harziges Ansehen. Der Niederschlag welcher dadurch in salpetersaurem Silberoxyd gebildet wird, ist weiss und nach Weber's Analyse, für die er bei + 100° getrocknet worden war, nach der Formel $\dot{A}g^{9}\varepsilon^{2}\ddot{\overline{P}} + \dot{H}$ zusammengesetzt. Man ersieht also daraus, dass dieses Salz ein basisches ist, ein Umstand, welcher, wenn dasselbe auch bei dem Baryt-Niederschlage der Fall ist, eine Erklärung giebt, weshalb die Flüssigkeit bei der Bildung desselben eine saure Reaction bekommt. In einer klaren Lösung von Eiweiss entsteht sowohl durch die ε^{1} als auch ε^{2}Phosphorsäure ein Niederschlag, aber das Natronsalz der ε^{2}Phosphorsäure fällt erst dann eine Lösung von Eiweiss, wenn man noch Essigsäure hinzusetzt. 3. findet sich eine eigenthümliche, dieser Klasse angehörende Säure in den unlöslichen Salzen, welche Maddrell dadurch dargestellt hat, dass er mehrere phosphorsaure Salze mit freier Phosphorsäure bis zu einer Temperatur von + 310° erhitzte. Ich will diese Säure mit $\varepsilon^{3}\ddot{\overline{P}}$ bezeichnen. 4. Gehört hierher die Säure, welche

Fleitmann und **Henneberg** in Verbindung mit Natron erhielten, als sie phosphorsaures Ammoniumoxyd-Natron bis zum Schmelzen erhitzten und dann langsam zur Krystallisation erkalten liessen. Die Säure darin will ich mit ε^{4}Phosphorsäure bezeichnen. Das Natronsalz derselben unterscheidet sich von dem der **Graham**'schen oder der ε^{2}Phosphorsäure dadurch, dass das Salz der ε^{4}Phosphorsäure krystallinisch ist, während das Salz der ε^{2}Phosphorsäure eine amorphe Beschaffenheit hat. Das Salz der ε^{4}Phosphorsäure kann nämlich mit 4 Atomen Wasser krystallisirt erhalten werden, während das Salz der ε^{2}Phosphorsäure nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Ausserdem können die meisten Salze der ε^{4}Phosphorsäure, welche löslich sind, krystallisirt erhalten werden. Gegen Eiweiss verhält sich das Natronsalz der ε^{4}Phosphorsäure eben so wie das der ε^{2}Phosphorsäure, aber für sich fällt die Säure das Eiweiss sogleich. Wird das Silbersalz der ε^{4}Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so bekommt man durch Sättigen der Lösung mit kohlensaurem Natron das ursprüngliche Salz nach dem Verdunsten wieder.

Durch gelindes Glühen der gewöhnlichen Phosphorsäure (**Berzelius**' ^{c}Phosphorsäure) welche ich jedoch hier aus nachher anzuführenden Gründen $^{\alpha}$Phosphorsäure nennen will, kann man nach **Rose** Pyrophorsäure erhalten, welche ich hier $^{\beta}$Phosphorsäure nennen will. Wird aber das Glühen so stronge fortgesetzt, dass sich ein Theil der Phosphorsäure verflüchtigt, so erhält man eine Säure, welche der ε^{2}Phosphorsäure ähnlich ist. **Rose** hat selbst zuweilen durch ein gewisses rasches Erhitzen eine Säure erhalten, welche sich durch dieselben Eigenschaften charakterisirt, wie die ε^{1}Phosphorsäure. Im Zusammenhang

hiermit bemerkt Rose, dass er bei der Analyse der Phosphorsäure, welche längere Zeit geschmolzen worden war, immer eine wasserhaltige Säure erhalten habe, worin aber weniger Wasser enthalten war, als der Formel $\dddot{\dot{P}} + \dot{H}$ entspricht. Er giebt ferner an, dass wasserfreie Phosphorsäure kein trocknes Ammoniakgas aufnimmt.

Was die Pyro- oder βPhosphorsäure anbetrifft, so glaubt Rose, dass davon zwei Modificationen existiren, von denen die *eine* in Verbindung mit Natron erhalten wird, wenn man nach Graham's Methode $\dot{N}a^2\dddot{\dot{P}} + \dot{H}$ glüht, oder durch Zersetzung ihrer Salze. Die *zweite* wird dagegen in Verbindung mit Basen durch ein analoges Verfahren erhalten, wie zur Bereitung der ε^3phosphorsauren Salze, nämlich durch schwaches Erhitzen der Salze mit einem Ueberschuss von freier Phosphorsäure. Die erstere Säure, welche ich mit $\beta^1\dddot{\dot{P}}$ bezeichnen will, ist bis jetzt am genauesten untersucht, während die letztere $= \beta^2\dddot{\dot{P}}$ noch nicht studirt worden ist. Das Kupferoxydsalz der Säure $\beta^2\dddot{\dot{P}}$ ist dem ε^3phosphorsauren Kupferoxyd vollkommen ähnlich; wird aber die Säure daraus durch Schwefelsäure abgeschieden, so besitzt die Lösung derselben alle die Eigenschaften, welche von der früher studirten Pyrophosphorsäure, unserer βPhosphorsäure beobachtet worden sind.

Gleichwie bei den verschiedenen εPhosphorsäuren hat Rose auch die Reactionen der β Phosphorsäure qualitativ geprüft, und er hat dabei die meisten Fällungen bestätigt, welche zuerst von Stromeyer angegeben worden sind, und welche nachher genauer von Persoz erforscht wurden, nämlich dass sich die Fällungen in einem Ueberschuss von dem βphosphor-

sauren Natron wieder auflösen. Die β Phosphorsäure, dargestellt durch Zersetzung des Bleioxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, kann in Lösung mehrere Jahre lang aufbewahrt und selbst gekocht werden, ohne dass sie in die gewöhnliche α Phosphorsäure übergeht. Sie wird in diese erst dann verwandelt, wenn man sie mit einem grossen Ueberschuss von kaustischem oder kohlensaurem Alkali schmilzt, oder wenn man ihre Lösung mit einer anderen Säure, besonders mit Schwefelsäure erhitzt. Rose gibt an, dass die von Berzelius angegebene Fällung von Eiweiss durch die β Phosphorsäure unrichtig sei, indem er niemals einen Niederschlag habe erhalten können. Was die Reactionen im Uebrigen anbetrifft, so will ich davon nur anführen, dass Chlorbarium vollständig durch das Natronsalz der Säure gefällt wird und dass sich der Niederschlag nicht in einen Ueberschuss von dem Natronsalz wieder auflöst. Die Säure fällt salpetersaures Silberoxyd erst dann, wenn noch Ammoniak zugesetzt wird, wo dann ein weisser Niederschlag entsteht.

In Rücksicht auf die gewöhnliche oder die αPhosphorsäure bemerkt Rose, dass die Fällungen, welche mit ihr in Salzlösungen hervorgebracht werden, häufig in den Salzflüssigkeiten etwas löslich sind, worin die Fällung geschah. Beim Aufkochen fällt wohl etwas von dem so aufgelösten α phosphorsauren Salz nieder, aber dies löst sich dann beim Erkalten wieder auf. Hierdurch unterscheiden sich diese Lösungen von den analogen β phosphorsauren Lösungen, weil der Niederschlag, welcher durch Kochen in den letzteren erhalten wird, sich nicht beim Erkalten wieder auflöst. Rose bemerkt zuletzt, dass die von mir und Struve angegebene Reaction auf Phosphorsäure durch Molybdänsäure nur für die αPhosphorsäure geltend sei.

Salze der ε^4 Phosphorsäure.

Fleitmann und Henneberg[1]) haben einige Verbindungen der Phosphorsäure untersucht. Sie gingen dabei von der Salzmasse aus, welche durch starkes Erhitzen von phosphorsaurem Ammoniumoxyd-Natron erhalten wird. Man muss dabei ein Schmelzen der Masse vermeiden, dadurch, dass man die Masse, während sie noch sauer reagirt, von Feuer nimmt, zu Pulver zerreibt und dieses unter Umrühren weiter erhitzt. Diese Operation muss jedoch unterbrochen werden, so lange sie noch sauer reagirt. Man erhält dann ein Gemenge von zwei Natronsalzen, von denen sich das eine sehr leicht in Wasser auflöst. Wird daher die Salzmasse mit kaltem Wasser behandelt und durch dieses das leicht lösliche Salz ausgezogen, so erhält man beim Verdunsten der Lösung ein *Natronsalz*, welches im triklinometrischen System in Gestalt von geschobenen rhombischen Prismen krystallisirt. Es löst sich in $4\frac{1}{2}$ Theil kaltem Wasser, schmeckt kühlend, rein salzig und ganz verschieden von Graham's Salz. In kalter Lösung erhält es sich lange Zeit, aber durch Kochen der Lösung wird es leicht zersetzt, worauf es dann sauer reagirt. In Alkohol ist es unlöslich, aber es löst sich etwas in verdünntem Spiritus. Es ist nach der Formel $\dot{N}a^{5\varepsilon 4}\ddot{\ddot{P}} + 12\dot{H}$ zusammengesetzt. Bei + 100° und über Schwefelsäure verliert es $11\frac{1}{2}$ Atom von seinem Krystallwasser, welches überhaupt 26 Procent darin ausmacht.

Fleitmann und Henneberg haben gefunden, dass das geschmolzene Graham'sche metaphosphorsaure Natron, welches durch Schmelzen von phosphorsaurem Ammoniumoxyd-Natron erhalten wird, auf trocknem Wege wieder zu ε^4phosphorsaurem Natron

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 304.

zurückgeführt werden kann, wenn man grössere Mengen davon in einem Platintiegel schmilzt, den man in mehrere hessische Tiegel eingesetzt hat, und dann sehr langsam erkalten lässt. Man erhält dann eine schöne krystallisirte Salzmasse, die sich beim Behandeln mit warmem Wasser in einem nicht zu grossen Ueberschuss in 2 Schichten theilt, von denen der gelöste Theil die grössere Quantität ausmacht und das krystallisirbare oder ϵ^4 phosphorsaure Natron enthält.

Das *Silberoxydsalz*, $\dot{A}g\,\epsilon^4\ddot{\ddot{\bar{P}}} + 2\dot{\bar{H}}$, wird rein erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung des Natronsalzes mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, worauf es dann allmälig auskrystallisirt. In grösseren Krystallen, aber etwas Natronhaltig wird es erhalten, wenn das Natronsalz bei der Bereitung im Ueberschuss vorhanden ist. Die Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an. Das Salz löst sich in 60 Theilen kaltem Wasser. Dieses Salz soll aus einer durch Salpetersäure sehr sauren Flüssigkeit unverändert anschiessen.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{P}b^5\,\epsilon^4\ddot{\ddot{\bar{P}}} + 3\dot{\bar{H}}$, krystallisirt eben so wie das vorhergehende, aber es ist in Wasser weniger löslich wie dieses. Man erhält es auf ähnliche Weise wie das Silberoxydsalz. Wendet man essigsaures Bleioxyd zur Bereitung an, so erhält man eine basische Verbindung, während die Flüssigkeit eine saure Reaction bekommt.

Das *Barytsalz*, $\dot{B}a^5\,\epsilon^4\ddot{\ddot{\bar{P}}} + 6\dot{\bar{H}}$, wird erhalten, wenn man die Lösung des Natronsalzes mit einer concentrirten Lösung von Chlorbarium im Ueberschuss vermischt, den dabei zuerst entstandenen Niederschlag abfiltrirt und die durchgegangene Flüssigkeit der Krystallisation überlässt. Dann schiesst das Salz in schö-

nen, geschobenen, rhombischen Prismen an. Bei + 100° verliert es $\frac{1}{6}$ von seinem Krystallwasser, erhitzt man es längere Zeit im Wasserbade, so nimmt es, gleichwie die meisten übrigen dieser Salze eine saure Reaction an. Ein *ε⁴phosphorsaures Baryt-Natronsalz*, welches der Formel $\dot{Na}^3\ \varepsilon^4\dddot{\bar{P}} + 2\dot{Ba}^3\ \varepsilon^4\dddot{\bar{P}} + 24\dot{\bar{H}}$ entspricht, wird erhalten, wenn man bei der Fällung des Chlorbariums mit dem Natronsalz das letztere im grösseren Ueberschuss anwendet. Es krystallisirt in sternförmigen Büscheln und ist in Wasser weit leichter löslich als das Barytsalz. Bei + 100° verliert es 5 Atome Wasser.

Fleitmann und Henneberg richten mit Grund eine besondere Aufmerksamkeit auf die Wasserquantität, welche bei + 100° aus dem Natronsalz und dem Barytsalz weggeht, und welche nach den älteren Formeln: $\dot{Na}\,\dddot{\bar{P}} + 4\dot{\bar{H}}$ und $\dot{Ba}\,\dddot{\bar{P}} + \dot{\bar{H}}$ einer gebrochnen Atomzahl entsprechen würde, und sie suchen daher diese Abnormität dadurch zu erklären, dass sie die in diese Formeln eintretenden Atomzahlen mit 6 multipliciren. Dadurch stellt sich dann diese Säure als eine 6basische Säure heraus, und die allgemeine Formel als Ausdruck der Zusammensetzung ihrer Salze wird $= 6\dot{r} + 6\dddot{\bar{P}}$, worin das $\dot{r}$ die Verbindung von 1 Atom Radical mit 1 Atom Sauerstoff ausdrückt. Multiplicirt man auf dieselbe Weise die einfachen Atome in den sogenannten 2 und 3 basischen (Berzelius' b und c —, nach mir β und α) Phosphorsäuren mit der Zahl 6, so werden die Salze derselben $= 6\dot{r} + 3\dddot{\bar{P}}$ und $6\dot{r} + 2\dddot{\bar{P}}$. Die Ursache der verschiedenen chemischen Verhältnisse dieser Säuren liegt nach dieser Ansicht dann darin, dass sich die Phosphorsäure darin entweder in Gestalt von 2-, 3- oder 6

atomiger Säure befindet. Geht man von einer solchen Erklärung der chemischen Verhältnisse dieser Säuren aus, so würden doch wahrscheinlich noch zwei Phosphorsäure-Glieder zu entdecken übrig geblieben sein, von denen das eine in seine Salze als $6\dot{r} + 4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ und das andere als $6\dot{r} + 5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ eintreten müsste. Durch Vermischung von ε-(welchem ε Salz?) und αphosphorsaurem Natron in gehörigen Verhältnissen haben Fleitmann und Henneberg, indem sie das Gemisch eine Zeitlang unter Umrühren geschmolzen erhielten, damit übereinstimmende Verbindungen dargestellt.

γ Phosphorsäure. Sesqui-Phosphorsäure.

Die Elemente für das Salz $6\dot{N}a + 4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ schmelzen dabei leicht zusammen und werden nach der Vereinigung strengflüssiger. Beim Erkalten erstarrt die Verbindung zu einer undurchsichtigen weissen Krystallmasse. Da sich das Salz in seiner Lösung leicht zersetzt, so muss es vor der Behandlung mit Wasser pulverisirt und dann mit etwas weniger heissem Wasser übergossen werden, als zur vollständigen Lösung der ganzen Quantität erforderlich ist. Wenn man dann das Ungelöste abfiltrirt und die Lösung 12—24 Stunden lang über Schwefelsäure stehen lässt, so schiesst daraus ein weisses körniges Salz an, welches sich unter einem Microscope aus dünnen Blättern bestehend zeigt. Man lässt die Mutterlauge abtropfen und wäscht die Krystalle mit wenig Wasser nach. Das so erhaltene Salz, welches Fleitmann und Henneberg jedoch nur in geschmolzenem Zustande analysirt haben, fanden diese Chemiker so zusammengesetzt, dass es mit der Formel $6\dot{N}a + 4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ repräsentirt werden kann. Die Lösung dieses Salzes in Wasser zersetzt sich leicht in $\dot{N}a^2\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, welches leicht auskrystallisirt und in $\dot{N}a\dot{H}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, welches als leichtlösliches saures Salz in der Auflö-

stand zurückbleibt. Versucht man diese Natron-Verbindung dadurch darzustellen, dass man entsprechende Proportionen von ε- und β phosphorsaurem Salz zusammen auflöst und also nicht schmilzt, so bildet sie sich nicht, weil dann aus der Lösung nur β phosphorsaures Natron $= \dot{N}a\beta\dddot{\overline{P}} + 10\dot{H}$ auskrystallisirt. Diese letzte Thatsache beweist unläugbar, dass sich die angewandten ε- und β phosphorsauren Salze von Natron nicht leicht durch blosse Lösung zu dem Salz $6\dot{N}a + 4\dddot{\overline{P}}$ vereinigen, welches Salz Fleitmann und Henneberg darzustellen sich bemüheten. Aber man würde hierbei doch den Einwand machen können, dass wenn sich der darin eintretende Phosphor in den (zur Darstellung des neuen Salzes angewandten) primitiven Salzen in ungleichen allotropischen Modificationen befindet, es nicht entschieden ist, dass sie sich durch blosse Lösung mit einander vereinigen, dass sie aber dagegen durch Schmelzen in einen gleichartigen allotropischen Zustand versetzt werden. Die freiwillige und leichte Zersetzung, welche das durch Schmelzen ursprünglich hervorgebrachte Salz erleidet, wenn es sich in einer Lösung befindet, scheint mir ein grosses Hinderniss für eine unbedingte Annahme zu sein, dass es etwas anderes als ein Doppelsalz sei. Hiermit will ich jedoch keineswegs die Existenz einer so in ihre Salze eintretenden Phosphorsäure in Abrede stellen, welche diese Formel voraussetzt, sondern ich halte es vielmehr für sehr wahrscheinlich, dass eine solche Säure existirt, und dass die hier angegebene ein Beispiel dafür ist, *aber glauben ist etwas anderes als wissen*. Inzwischen haben Fleitmann und Henneberg eine Bestätigung für die Existenz eines solchen Salzes darin zu finden geglaubt, dass saures β (pyro-) phosphorsaures Natron, wenn man es einer

Temperatur von + 220° aussetzt, die Hälfte seines Wassergehalts verliert, und dann ein Salz übrig bleibt, dessen Zusammensetzung sie mit der Formel $\dot{N}a^4 \dot{H}^2 \ddot{\dddot{P}}^4$ repräsentiren, wobei sie jedoch die Bemerkung hinzufügen, dass nur β phosphorsaures Silberoxyd niedergeschlagen worden sei, als sie versucht hätten, daraus das entsprechende Silbersalz darzustellen. Die auf diese Weise dargestellte neue, von anderen Phosphorsäuren durch ihre Sättigungscapacität abweichende Säure nennen Fleitmann und Henneberg *Sesquiphosphorsäure*. Ich will sie γ Phosphorsäure nennen, aus Gründen, die ich im Folgenden entwickeln werde, und sie mit dem Symbol $\gamma\ddot{\dddot{P}}$ bezeichnen. Durch Fällung des Natronsalzes haben Fleitmann und Henneberg die Verbindungen der γ Phosphorsäure mit Silberoxyd, Talkerde, Baryterde, und Kalkerde dargestellt. Alle diese Salze wurden dann analysirt mit Resultaten, die mit der berechneten Zusammensetzung sehr nahe übereinstimmten. Gewöhnlich fanden sie jedoch einen Ueberschuss an Base darin, welchen Umstand sie inzwischen von der leichten Zersetzbarkeit der Salze abhängig erklären.

ϑ Phosphorsäure. Das zweite Phosphorsäure-Glied, welches in der vorhin angeführten Reihe fehlte, oder dasjenige, welches Salze nach der Formel $6\dot{r} + 5\ddot{\dddot{P}}$ bildet, haben sie ebenfalls in Verbindung mit Natron auf dieselbe Weise, wie das γ phosphorsaure Natron, dargestellt, d. h. durch Zusammenschmelzen gehöriger Proportionen von ε- und β phosphorsaurem Natron. Dieses Natronsalz der nur erst problematisch dargestellten Säure schiesst aus seiner Lösung nicht so leicht an, wie das γ phosphorsaure Salz. Ich will diese Säure ϑ Phosphorsäure nennen, sie mit $\vartheta\ddot{\dddot{P}}$ bezeichnen und zeigen,

wie ihre Salze gedeutet werden müssen. Fleitmann und Henneberg haben nur das Silbersalz derselben analysirt, und sie bemerken darüber, dass es sich mit der grössten Leichtigkeit in einem Ueberschuss von dem Natronsalz auflöse.

Constitution der Phosphorsäuren.

Im Vorhergehenden habe ich über eine Menge von schönen Thatsachen Bericht erstattet, welche von einigen Chemikern theils nur angedeutet und theils aber auch genauer verfolgt und erforscht worden sind. Da ich dabei nicht auf die theoretische Ansicht über die Natur der Phosphorsäuren eingehen konnte, welche von Fleitmann und Henneberg vorgelegt worden ist, so muss ich natürlich dafür Gründe vorbringen und wo möglich eine andere Ansicht aufstellen, welche eben so unter einem allgemeinen Gesichtspunkte über die Verbindungs-Verhältnisse dieser Säuren Rechenschaft gibt. Der erste Einwurf, welchen ich dann gegen Fleitmann's und Henneberg's Theorie zu machen habe, besteht darin, dass mir die Annahme höchst gewagt erscheint, dass eine Säure 6 Atome Base sättige. Wir kennen allerdings sowohl in der unorganischen als auch in der organischen Chemie mehrere Säuren, welche 2 und andere, die gerade die Phosphorsäure und Arseniksäure betreffen, welche 3 Atome Base sättigen, welchen beiden letzteren Säuren nur einige wenige organische Säuren dürften angereiht werden können, aber über deren Natur gerade dieser Sättigungsgrad eine Veranlassung zu der Vermuthung gibt, dass sich zwei oder drei andere Säuren zusammen gepaart haben, um eine zusammengesetzte Säure zu bilden, worin jede der darin eingetretenen Säuren ihre Sättigungscapacität behält. Ein Stimmrecht für die Entscheidung dieser Fragen kann also bei der gegenwärtigen Entwickelung der Wissen-

schaft noch nicht den letzteren in demselben Grade eingeräumt werden, wie den unorganischen Säuren. Eine weitere Ausdehnung der Sättigungscapacität der Säuren darf daher nicht eher geschehen, als bis man sich genau umgesehen hat, ob nicht Erklärungen aus gewissen Erscheinungen, analog dem, was wir schon mit Sicherheit wissen, gegeben werden können, und die Wissenschaft im Ganzen kann nur dann einen Gewinn haben, wenn wir erst nach einem höchst hartnäckigen Streit von dem Felde abweichen, welches bis jetzt erobert worden ist und welches bisher so schöne Materialien für eine weitere Cultur desselben dargeboten hat. Einen Schritt, unsere Hypothesen bis zu einer Annahme auszudehnen, dass 6 basische Säuren existiren, kann ich also nicht für einen richtigen halten, um so viel mehr, da wir (wenn nur ein Factum, welches nicht sogleich völlig erklärt werden kann, vorliegt, um danach das Ganze zu entscheiden) dann nicht einsehen können, wo die Mehrbasicität ihr Ende haben soll. Eine genauere Auffassung dieses Theils lehrt jedoch, was wahrscheinlich auch alle wissenschaftlichen Chemiker einräumen werden, dass darin ein wichtiger Umstand für die Entwickelung der Wissenschaft liegt.

Ein zweiter Einwurf betrifft den Umstand, dass nach Fleitmann's und Henneberg's Ansicht die 6 Basicität in allen Säuren des Phosphors beibehalten bleiben sollte, ungeachtet die Phosphorsäure dabei in Betreff der Atomzahl veränderlich sein und theils zu $2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$, theils zu $3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$, $4\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$, $5\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$ und $6\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$ in Verbindungen eintreten könnte. Ich kann nicht umhin, einen solchen Umstand als im höchsten Grade sonderbar finden. Wollten wir eine solche Deutung annehmen, so würden wir unläugbar sehr bald mit den Fragen hervor-

treten müssen: Worin besteht die Ursache, dass sich die Säure in $6\dot{r} + 6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, gleichwie in allen den anderen Salzen, sich so leicht von selbst theilt und in mehrere Atome von einer Säure zerfällt, welche in ihren Salzen nach der Formel $6\dot{r} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ eintritt? Welche Ursache ist wohl vorhanden, dass die Säure in $6\dot{r} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ durch Glühen so leicht in die anderen übergehen kann? Um sich aus einer Schwierigkeit herauszuhelfen, ist man also in eine noch misslichere Lage gerathen, und dieselbe Frage, auf die man im Anfange stiess, ist dennoch wieder zu stellen, wiewohl in einer anderen Sprache ausgedrückt.

Die Hypothese, welche Berzelius aufgestellt hat und an welche ich hier erinnere, scheint mir in unserem Falle die einzig richtige zu sein, nach welcher nämlich die Pyro- und Metaphosphorsäuren nichts anderes sind, als gewöhnliche Phosphorsäure, verbunden mit verschiedenen Atomen wasserfreier Phosphorsäure. Suchen wir nun von einem solchen Gesichtspunkte ausgehend alle bis jetzt sowohl bewiesenen als auch hypothetisch angenommenen Phosphorsäuren zusammen zu stellen, so bekommen wir folgende Reihen für ihre Salze, worin ich mit S die gewöhnliche Phosphorsäure bezeichnen will, wie diese in ihren Salzen nach der Formel $\dot{r}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ eintritt, und mit $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ die wasserfreie Phosphorsäure.

$\dot{r}^3 S$ (gewöhnliche c-) α Phosphorsäure.
$2\dot{r}^3 S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ (Pyro-, 2 basische, b-) β Phosphorsäure.
$2\dot{r}^3 S + 3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ (Fleitmann's und Henneberg's unbenannte Phosphorsäure) ϑ Phosphorsäure.
$\dot{r}^3 + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ (Meta- einbasische, a-) ϵ Phosphorsäure.

Diesen kann wahrscheinlich noch eine Säure an-

gereiht werden, die aber noch nicht genauer studirt worden ist, jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach in der strenge geglüheten Phosphorsäure vorkommt, worin Rose einen geringeren Wassergehalt fand, als der Formel $\dot{H}\ddot{P}$ entspricht. Bestätigt sich diese Vermuthung von der Rose'schen geglühten Säure, so ist sie wahrscheinlich in ihren Salzen $= \dot{r}^5 S + 3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Diese theoretische Ansicht enthält nichts Ungewöhnliches, wenn nicht die Existenz einer dreibasischen Säure. Nachdem jedoch eine solche einmal eingeräumt worden ist, schliesst sie im Uebrigen keine andere Neuheit ein, als dass diese Säure sich mit ungleichen Quantitäten von wasserfreier Phosphorsäure paaren kann, mit Beibehaltung ihrer ursprünglichen Sättigungscapacität. Das Zweifelhafte trifft also nur die β und γ Säuren, über welche zukünftige in dieser Richtung angestellte Untersuchungen entscheiden müssen, ob nicht ihre Salze zwei verschiedene Säuren enthalten. Die Bildung der verschiedenen Phosphorsäuren durch Glühen wird inzwischen nach der oben angeführten Ansicht sehr gut erklärt, weil man dabei nur einzuräumen braucht, dass sich dabei nur immer mehr wasserfreie Phosphorsäure bildet und sich diese dann mit nicht veränderter αPhosphorsäure paart, alles je nachdem die Temperatur gesteigert und durch diese mehr oder weniger Wasser ausgetrieben worden ist. Man sieht ferner ein, weshalb das Glühen mit einem Ueberschuss an Alkali die an wasserfreier Säure reicheren Phosphorsäuren in die αPhosphorsäure umsetzt, indem das Vereinigungsstreben der gepaarten Säure dabei aufgehoben wird. Dass ausserdem die wasserfreie Säure durch Schmelzen ein völlig gesättigtes Salz mit einer Base auf trocknem Wege ein-

gehen kann, hat ihre völlige Analogie in allen den Verbindungen, welche die Kieselsäure unter ähnlichen Verhältnissen bildet.

Was aber die Salze der verschiedenen Phosphorsäuren anbetrifft, so muss die Erklärung derselben eine ganz andere werden. Vorausgesetzt, dass sie bei zukünftigen Untersuchungen sich alle als unter sich in den Eigenschaften verschieden und als nach der Formel $\dot{r}^3 + 2\ddot{P}$ zusammengesetzt bestätigen sollten, so können sie wahrscheinlich nichts anderes sein, als Oxydationsgrade von Phosphor, der sich darin in einem ungleichen allotropischen Zustande befindet. Gleichwie im Vorhergehenden 4 verschiedene Säuren angegeben worden sind, kennen wir auch 4 ungleiche Modificationen von Phosphor, nämlich 1) den weissen, klaren und durchsichtigen Phosphor; 2) den gelben Phosphor; 3) den schwarzen Phosphor und 4) den durch Schrötters neu'sten und schönen Untersuchungen dargestellten rothen Phosphor. Allerdings ist es nur die erste und letzte Modification, deren Darstellung im reinen Zustande wir in unserer Gewalt haben, und deren Verhalten bei der Oxydation wir demnach genauer studiren können. Nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen ist es wohl eine Schwierigkeit, ja eine Unmöglichkeit, den allotropischen Zustand eines gewissen Körpers zu enträthseln, welcher in einen seiner Oxydationsgrade eintritt, und es muss dabei auch wohl eingeräumt werden, dass das Radical selbst gerade während der Oxydation solche Veränderungen in seinem Innern erfahren kann, dass es sich dabei aus dem einen allotropischen Zustand in einen anderen umsetzen kann. Inzwischen sind in dieser Beziehung noch keine Untersuchungen mit aller Sorgfalt ausgeführt worden, und wir müssen da-

her hoffen, dass immer ein Umstand in Zukunft hervortreten wird, welcher Aufklärungen gibt, die sich nach dieser Richtung hin anwenden lassen, und wodurch wenigstens starke Veranlassungen gewonnen werden können für die Annahme, dass der eine oder der andere allotropische Zustand in einen gewissen Oxydationsgrad eingetreten sei.

β Phosphorsaure (Pyrophosphorsaure) Salze.

Schwarzenberg[1]) hat die β phosphorsauren (pyrophosphorsauren) Salze genauer studirt.

Das *neutrale Kalisalz* $= 2\dot{K}^3\,S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 9\dot{\bar{H}}$ $\dot{K}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 3\dot{\bar{H}}$ Schwarzenberg) wird erhalten, wenn man eine Lösung von der α Phosphorsäure nur mit so viel Kali vermischt, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt, dann Alkohol zufügt und das Gemisch ruhig stehen lässt, wobei sich dann im Laufe von 24 Stunden ein dicker Syrup abscheidet, den man für sich sammelt und glüht. Die geglühete Masse wird dann mit Wasser behandelt, welches das β phosphorsaure Kalisalz auflöst und das α phosphorsaure Salz ungelöst zurücklässt. Die Lösung in Wasser reagirt alkalisch und schiesst über Schwefelsäure zu einer weissen strahligen Masse an. Die Lösung des Salzes in Wasser kann gekocht werden, ohne dass sich die Säure darin durch das Kochen umwandelt, kocht man sie aber mit einem Zusatz von Kali, so geht das Salz in α phosphorsaures über. Bei $+ 100^0$ verliert das Salz $\frac{1}{3}$ von seinem Wasser, das zweite $\frac{1}{3}$ bei $+ 180^0$ und das letzte $\frac{1}{3}$ erst bei $+ 300^0$. Es schmilzt im Glühen und zieht leicht Wasser an. Ein *saures Kalisalz* $= (2\dot{K}S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}) + (2\dot{\bar{H}}^3S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}})$ wird gebildet, wenn man das neutrale Salz in Essigsäure auflöst und die

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 133.

Lösung mit Alkohol vermischt, wodurch es sich dann in Gestalt eines Syrups abscheidet, der über Schwefelsäure zu einer festen Masse eintrocknet. Es ist zerfliesslich und kann in Lösung gekocht werden, ohne dass es sich in αphosphorsaures Salz umsetzt. Uebersättigt man die Lösung dieses Salzes mit Ammoniak, und verdunstet man dann die Flüssigkeit über einem Gemenge von kaustischem Kalk und Salmiak, so erhält man ein zerfliessendes Salz, welches sich als ein *saures Kali-Ammoniumoxydsalz* herausstellte, zusammengesetzt nach der Formel $2(\dot{K}^3S + \ddot{\overline{P}}) + (\dot{A}m^3S + \ddot{\overline{P}}) + (2\dot{H}^3S + \ddot{\overline{P}}) + 6\dot{H}$. Durch Kochen geht es leicht in αphosphorsaures Salz über.

Saures βphosphorsaures Natron $(2\dot{N}a^3S + \ddot{\overline{P}}) + (2\dot{H}^3S + \ddot{\overline{P}})$, welches schon nach Graham's Untersuchungen bekannt war, erhielt Schwarzenberg dadurch, dass er das neutrale Salz in Essigsäure auflöste und dann Alkohol zusetzte, wodurch es sich dann krystallinisch absetzte. Man erhält es in grösseren Krystallen, wenn man Alkohol zu der Lösung desselben in Wasser setzt. Die Lösung kann gekocht werden, ohne dass das Salz darin sich zersetzt. Ein Kali-Natronsalz $(2\dot{K}^3S + \ddot{\overline{P}}) + (2\dot{N}a\,S^3 + \ddot{\overline{P}}) + 72\dot{H}$ wird erhalten, wenn man die Lösung des sauren Salzes mit kohlensaurem Kali vermischt. Beim Concentriren erstarrt alles am Ende zu einem Magma von Krystallen, welche klinorhombische Prismen zu sein scheinen.

Das *neutrale Ammoniumoxydsalz*, $2\dot{A}m^3S + \ddot{\overline{P}}$, wird erhalten, wenn man die Säure mit Ammoniak übersättigt und dann Alkohol hinzufügt, worauf sich das Salz in kleinen Nadeln absetzt, die sich zu Blättern vereinigen. Es ist leicht löslich in Wasser. Durch

Kochen geht es in ein saures βphosphorsaures Salz über, während Ammoniak davon weggeht. Durch Kochen mit Ammoniak verwandelt es sich in αphosphorsaures Salz. Das *saure Salz* $(2\dot{A}m^5S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}) + (2\dot{H}^5S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P})$ wird ähnlich wie das saure Kalisalz erhalten, nämlich durch Auflösen des neutralen Salzes in Essigsäure und Vermischen der Lösung mit Alkohol, wodurch es sich dann in Gestalt eines Syrups abscheidet, welcher sich nach einiger Zeit in kleine Krystallblätter verwandelt. Es löst sich leicht in Wasser und die Lösung kann gekocht werden, ohne dass sich das Salz darin zersetzt. Ein *Natron-Ammoniumoxydsalz* $= (2\dot{N}a^5S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}) + (2\dot{A}m^5S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}) + 30\dot{H}$, wird erhalten, wenn man das saure Natronsalz mit Ammoniak sättigt und dann die Flüssigkeit über einem Gemenge von Kalk und Salmiak verdunstet, wobei es in Prismen krystallisirt.

Das *Barytsalz*, $2\dot{B}a^5S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 3\dot{H}$, wie es nach dem Trocknen bei $+ 100^0$ zusammengesetzt ist, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Chlorbarium mit dem Natronsalz fällt, oder wenn man die Säure mit Barytwasser versetzt. Es ist amorph, wenig löslich in Wasser, aber reichlicher in Salpetersäure und in Chlorwasserstoffsäure. In Essigsäure und in βphosphorsaurem Natron ist es unauflöslich.

Das *Strontiansalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^0 = 2\dot{S}r^5S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 3\dot{H}$, schlägt sich amorph nieder, wenn man salpetersauren Strontian in der Kälte mit dem Natronsalz vermischt. Sind die Flüssigkeiten vor dem Vermischen erwärmt worden, so schlägt es sich krystallinisch nieder. Es verhält sich sonst eben so wie das Barytsalz.

Das *Kalksalz*, getrocknet bei $+ 100^0 = 2(2\dot{C}a^5S$

$+ \dddot{P}) + 9\dot{H}$, schlägt sich amorph nieder, wenn man eine Lösung von Chlorcalcium mit βphosphorsaurem Natron vermischt; löst man aber diesen Niederschlag in schweflige Säure enthaltendem Wasser und wird diese Lösung dann erwärmt, so scheidet sich das Kalksalz in Gestalt einer krystallinischen Kruste auf der Oberfläche der Flüssigkeit in dem Maasse ab, wie die schweflige Säure davon wegdunstet. Das krystallinische Salz, welches eben so zusammen gesetzt ist, wie das amorphe, enthält die Säure in Gestalt von βPhosphorsäure, weil sich weisses βphosphorsaures Silberoxyd niederschlägt, wenn man es mit salpetersaurem Silberoxyd übergiesst. Die Löslichkeits-Verhältnisse dieses Salzes sind dieselben, wie die des Barytsalzes. Bei $+ 110^{0}$ verliert es $\frac{1}{3}$ von seinem Wassergehalt.

(Baer[1]) giebt an, dass wenn man eine Lösung von βphosphorsaurem Natron mit Chlorcalcium fällt, sich der gebildete Niederschlag in Essigsäure auflöst, wiewohl etwas schwieriger, wie der, welcher durch $a$phosphorsaures Natron gebildet wird. Aus der Lösung in Essigsäure setzt sich nach einiger Zeit ein βphosphorsaures Kalksalz in Krystallen ab, deren Zusammensetzung der Formel $2\dot{C}a^{3}S + \dddot{P} + 12\dot{H}$ entsprechend gefunden wurde.

Wird Chlorcalcium mit einem grossen Ueberschuss von βphosphorsaurem Natron gefällt und der Niederschlag eine Zeitlang mit der Natronsalz-haltigen Flüssigkeit in Berührung gelassen, welche sogleich nach der Fällung immer alkalisch reagirt, so verschwindet die alkalische Reaction, der Niederschlag nimmt ein krystallinisches Ansehen an und er ist dann nach der

1) Poggend. Ann. LXXV, 152.

Formel $(2\dot{C}a^{3}S + \ddot{\ddot{P}}) + (2\dot{N}a^{3}S + \ddot{\ddot{P}}) + 12\dot{H}$ zusammengesetzt. Dieses Doppelsalz kann jedoch besser dadurch bereitet werden, dass man Chlorcalcium unter fortwährendem Umrühren in einen Ueberschuss von $^{\beta}$phosphorsaurem Natron tropft. Bei den Versuchen, auf ähnliche Weise die Doppelsalze von $^{\beta}$phosphorsaurem Baryt, Strontian und Talkerde mit $^{\beta}$phosphorsaurem Natron darzustellen, zeigte es sich, dass in den gebildeten Fällungen wohl Natron enthalten war, dass sich aber die Quantität davon so geringe und variirend herausstellte, dass man sie nicht für eigentliche chemische Doppelsalze erklären kann).

Das *Talkerdesalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^{0}$ $= \dot{M}g^{3}S + \ddot{\ddot{P}} + 9\dot{H}$, fällt amorph und dem Thonerdehydrat ähnlich aussehend nieder, wenn man schwefelsaure Talkerde und $^{\beta}$phosphorsaures Natron mit einander vermischt. Mit schweflige Säure enthaltendem Wasser kann es eben so, wie das Kalksalz, krystallinisch erhalten werden. Es ist etwas löslich in Wasser, und vollkommen löst es sich in Salpetersäure, Salzsäure und in $^{\beta}$phosphorsaurem Natron. Die Talkerde löst sich in saurem $^{\beta}$phosphorsaurem Natron auf, aber beim Erwärmen der Lösung scheidet sich $^{\beta}$phosphorsaure Talkerde so beschaffen ab, dass sie gelatinirter Kieselsäure ähnlich aussieht.

Das *Thonerdesalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^{0} = 2\ddot{A}lS + \ddot{\ddot{P}} + 10\dot{H}$, schlägt sich amorph und dem Thonerdehydrat ähnlich aussehend nieder, wenn man das Natronsalz zu einer Lösung von sublimirtem Chloraluminium setzt. Es löst sich in Mineralsäuren, $^{\beta}$phosphorsaurem Natron und in schweflige Säure enthaltendem Wasser, aber aus dem letzteren scheidet es sich nicht krystallinisch wieder ab. Das

neutrale Thonerdesalz wird auch von Kali und von Ammoniak aufgelöst. Löst man das gefällte neutrale Salz in Chlorwasserstoffsäure auf und setzt man dann Ammoniak hinzu, so löst sich das dadurch abscheidende Salz nicht auf, was davon herrührt, dass ein basisches Salz abgeschieden wurde, welches in Ammoniak unauflöslich ist.

Das *Chromoxydsalz*, nach dem Trocknen bei + $130^{0} = 2\bar{Cr}S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 7\dot{H}$ fällt mit schmutzig rother Farbe nieder, wenn man das Natronsalz zu einer Lösung von Chromalaum bei gewöhnlicher Temperatur setzt, aber mit hellgrüner Farbe, wenn man die Lösungen der Salze siedend heiss vermischt. Es löst sich in Mineralsäuren, in $^{\beta}$phosphorsaurem Natron und in schweflige Säure enthaltendem Wasser, scheidet sich aber aus der Lösung in dem letzteren amorph wieder ab. Bei + 100^{0} nimmt es eine dunklere Farbe an, die aber beim Erkalten wieder heller wird.

Das *Manganoxydulsalz*, nach dem Trocknen bei + $100^{0} = 2\dot{M}n^{3}S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 9\dot{H}$, fällt amorph nieder, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit dem Natronsalz versetzt, aber durch Auflösen in schweflige Säure enthaltendem Wasser kann es krystallisirt erhalten werden. Wird die Lösung in dem letzteren gekocht, so erhält man dieses Salz in schönen glänzenden Blättern. Es wird von $^{\beta}$phosphorsaurem Natron aufgelöst, und es verliert $\frac{1}{8}$ des darin gebundenen Wassers bei + 120^{0}.

Das *Zinkoxydsalz*, nach dem Trocknen bei + $100^{0} = 2(2\dot{Z}n^{3}S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}) + 9\dot{H}$, schlägt sich amorph, voluminös und dem Thonerdehydrat ähnlich aussehend nieder, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit $^{\beta}$phosphorsaurem Natron versetzt. Wird

das Salz in schweflige Säure enthaltendem Wasser aufgelöst, so kann es daraus krystallisirt erhalten werden. Es löst sich in Säuren und in Kali auf. Setzt man Alkohol zu der Lösung desselben in Wasser, so scheidet sich daraus eine syrupartige Masse ab. Beim Glühen in Wasserstoffgas werden daraus Zink und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}$ sublimirt, während Phosphorwasserstoffgas weggeht. Der Rückstand enthält dann $\dot{\mathrm{Z}}\mathrm{n}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}$.

Das *Cadmiumoxydsalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^0 = 2\dot{\mathrm{C}}\mathrm{d}^3\mathrm{S} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + 6\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, fällt als schwerer Niederschlag nieder, löst sich in Ammoniak und in dem $^{\beta}$phosphorsauren Natron auf, aber nicht in Kali. In Wasserstoffgas verhält es sich ähnlich wie das Zinksalz. Durch Auflösen in schweflige Säure enthaltendem Wasser kann es krystallisirt erhalten werden.

Das *Eisenoxydulsalz* fällt weiss und amorph nieder. In der Luft wird es zuerst grün und darauf braun.

Das *Eisenoxydsalz*, nach dem Trocknen bei $+ 110^0 = 2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{F}}}\mathrm{eS} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + 9\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, fällt weiss mit einem Stich ins Gelbe nieder, wenn man die Lösung von sublimirtem Eisenchlorid mit dem Natronsalz vermischt. Nach der Ausfällung ist die Flüssigkeit neutral. Es löst sich in Säuren, $^{\beta}$phosphorsaurem Natron und in Ammoniak mit gelber Farbe auf, aber nicht in Essigsäure, schwefliger Säure und in Salmiak. Fällt man die Lösung in Salzsäure durch Ammoniak, so löst sich der dadurch entstehende Niederschlag in einem Ueberschuss von Ammoniak vollkommen wieder auf. Von kohlensaurem Ammoniak wird es ohne Farbe aufgelöst, während sich dagegen $^{\alpha}$phosphorsaures Eisenoxyd mit gelber Farbe auflöst.

Das *Bleioxydsalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^0$

$= 2\dot{Pb}^3S + \dddot{\dot{P}} + 3\dot{H}$, fällt amorph nieder, wenn man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit dem Natronsalz versetzt. Es ist löslich in Salpetersäure, Kali und in $^{\beta}$phosphorsaurem Natron, aber nicht in Ammoniak, Essigsäure und in schwefliger Säure.

Das *Kupferoxydsalz*, nach dem Trocknen bei + 100° = $2\dot{C}u^3S + \ddot{\ddot{P}} + 6\dot{H}$, fällt amorph und schwach grün gefärbt nieder. Bei + 100° wird es dunkelblau, aber durch Glühen bekommt es eine hellere grüne Farbe. Durch Auflösen in schweflige Säure enthaltendem Wasser bildet sich kein Oxydulsalz, sondern aus der Lösung krystallisirt nachher nur das Oxydsalz aus. Es löst sich in Mineralsäuren, Ammoniak und in $^{\beta}$phosphorsaurem Natron auf. Durch kaustisches Kali wird es im Sieden zersetzt in Kupferoxyd und in $^{\alpha}$phosphorsaures Kali. Leitet man Wasserstoffgas im Glühen darüber, so erhält man Phosphorkupfer = Cu^6P, Wasser und ein Sublimat von phosphoriger Säure, so wie auch Phosphorwasserstoff. *$^{\beta}$Phosphorsaures Kupferoxyd mit Kupferoxyd-Ammoniak* = $(2\dot{C}u^3S + \ddot{\ddot{P}}) + 2(\dot{C}u + 2NH^3) + 8\dot{H}$, wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz in Ammoniak auflöst und die blaue Lösung dann mit Alkohol so versetzt, dass dieser sich nicht sogleich damit vermischt. Das Salz welches in Wasser schwer löslich ist, krystallisirt dann allmälig in Gestalt von warzenähnlichen, ultramarinblauen Krystallen aus, die man über einem Gemische von Kalk und Salmiak trocknet.

Das *Nickeloxydulsalz*, nach dem Trocknen bei + 110° = $2\dot{N}i^3S + \ddot{\ddot{P}} + 18\dot{H}$, fällt hellgrün nieder, wenn man schwefelsaures Nickeloxydul mit dem Natronsalz versetzt. Nach dem Glühen ist es gelb ge-

färbt. Es löst sich in Mineralsäuren, βphosphorsaurem Natron und in Ammoniak auf. War das Nickelsalz Kobalt-haltig, so fällt, wenn man die Lösung des neuen Salzes in Ammoniak mit Alkohol versetzt, nur die Kobalt-Verbindung nieder. Durch Auflösen des Salzes in schweflige Säure enthaltendem Wasser wird es krystallinisch erhalten, war es aber Kobalt-haltig, so krystallisirt das Kobaltsalz zuerst heraus und nachher erst das Nickelsalz.

Das *Quecksilberoxydulsalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^{0} = 2\dot{H}g^{3}S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 3\dot{\bar{H}}$, ist ein schweres krystallinisches Pulver, löst sich in Salpetersäure auf, und wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Frisch bereitet wird es von überschüssigem βphosphorsaurem Natron aufgelöst, und wird dann diese Lösung aufgekocht, so schlägt sich daraus ein schwarzes Pulver nieder. Ist das Salz aber vorher bei $+ 100^{0}$ getrocknet worden, so löst es sich nicht in dem βphosphorsaurem Natron auf.

Das *Quecksilberoxydsalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^{0} = 2\dot{\bar{H}}g^{5}S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, schlägt sich als weisses Pulver nieder, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit βphosphorsaurem Natron vermischt, aber es bekommt eine gelbrothe Farbe, wenn man das letztere Salz im Ueberschuss zusetzt. Es ist in dem Natronsalz unauflöslich.

Das *Wismuthoxydsalz* schlägt sich amorph und voluminös nieder, wenn man Essigsäure-haltiges salpetersaures Wismuthoxyd mit dem Natronsalz vermischt. Nach einigen Tagen ist der Niederschlag krystallinisch geworden, aber er zeigt sich dann unter einem Mikroscope als ein Gemisch von zwei verschieden krystallisirten Körpern. Es löst sich, wiewohl höchst wenig, in βphosphorsaurem Natron auf.

Wird Antimonoxyd mit dem sauren Natronsalz gekocht, so löst sich viel davon auf. Wird die Lösung dann verdunstet, so erhält man eine blumenkohlähnliche Masse, welche jedoch beim Behandeln mit Wasser das Antimonoxyd grösstentheils ungelöst zurücklässt.

Das *Silberoxydsalz*, $2\dot{A}g^3\,S + \ddot{\overline{P}}$, fällt weiss nieder. Es ist löslich in Salpetersäure und in Ammoniak, so wie auch, wiewohl in höchst geringer Menge in salpetersaurem Silberoxyd. Dagegen ist es unauflöslich in βphosphorsaurem Natron. Bei + 7°,5 hat es ein specif. Gewicht von 5,306. (Durch Eintropfen von salpetersaurem Silberoxyd in einem Ueberschuss von βphosphorsaurem Natron bekam Baer[1]) ein unkrystallisches Silbersalz, welches nach der Formel $(2\dot{N}a^3 S + \ddot{\overline{P}}) + 6(2\dot{A}g^3 S + \ddot{\overline{P}}) + 12\dot{H}$ zusammengesetzt war.

Fleitmann und Henneberg[2]) haben die von Persoz[3]) mitgetheilten Angaben wiederholt, welche derselbe über die βphosphorsauren Doppelsalze und deren Bereitungsweise gemacht hatte. Wird frisch gefälltes βphosphorsaures Kupferoxyd mit einer Lösung von dem Natronsalz derselben Säure gekocht, so setzt sich nachher beim Erkalten eine weisse krystallinische Kruste ab, welche in Wasser vollkommen unauflöslich und nach der Formel $3(2\dot{C}u^3 S + \ddot{\overline{P}}) + (2\dot{N}a^3 S + \ddot{\overline{P}}) + 21\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Wird die davon abgeschiedene Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt, so bildet sich beim langsamen Verdunsten auf dem Boden

---

1) Poggend. Ann. LXXV, 171.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 387.

3) Im vorigen Jahresb. S. 114.

ein schwach blauer, krystallinischer Absatz, der ebenfalls in Wasser unauflöslich und nach der Formel $(2\dot{Na}^{3}\ddot{S} + \ddot{\ddot{P}}) + (2\dot{Cu}^{3}\ddot{S} + \ddot{\ddot{P}}) + 36\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Lässt man die Mutterlauge noch weiter verdunsten, so schiesst zuerst βphosphorsaures Natron daraus an und nachher aus der sehr concentrirt gewordenen Flüssigkeit ein schön blaues Salz in warzenähnlichen Büscheln, zusammen gesetzt nach der Formel $3(\dot{Na}^{3}\ddot{S} + \ddot{\ddot{P}}) + (2\dot{Cu}^{3}\ddot{S} + \ddot{\ddot{P}}) + 72\dot{H}$. Diese Formeln gelten für die Salze, nachdem sie bei $+ 100^{0}$ getrocknet worden sind. Alle Salze schmelzen leicht beim Glühen. Die beiden zuletzt angeführten Formeln sind bereits schon von Pelouze aufgestellt worden.

Das Eisenoxyd-Doppelsalz mit Natron, dessen Zusammensetzung Persoz nur nach einer synthetischen Bereitung berechnet hat, ist von Fleitmann und Henneberg dadurch dargestellt worden, dass sie eine Lösung von βphosphorsaurem Eisenoxyd in einer unzureichenden Quantität von dem Natronsalz mit Alkohol vermischten, wodurch es niedergeschlagen wurde. Der bei $+ 100^{0}$ getrocknete Niederschlag wurde analysirt und nach der Formel $3(2\ddot{Fe}\ddot{S} + \ddot{\ddot{P}}) + 2(2\dot{Na}^{3}\ddot{S} + \ddot{\ddot{P}}) + 21\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden, welche also nur durch den Wassergehalt von der von Pelouze aufgestellten Formel abweicht.

Saure αphosphorsaure Kalkerde.

Baer[1]) hat das krystallinische Kalksalz analysirt, welches sich aus Essigsäure absetzt, wenn man darin den Niederschlag auflöst, welcher dadurch entsteht, dass man eine Lösung von Chlorcalcium mit überschüssigem αphosphorsaurem Natron fällt. Es ist nach der Formel $2\dot{Ca}^{3}\alpha\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}^{3}\alpha\ddot{\ddot{P}} + 12\dot{H}$ zusammen-

---

1) Poggend. Ann. LXXV, 152.

gesetzt, und demnach ein saures αphosphorsaures Kalksalz. Erwärmt man die Lösung in Essigsäure, so schlägt sich das krystallinische Salz rascher nieder.

Fällt man eine Lösung von Chlorcalcium mit αphosphorsaurem Natron auf die Weise, dass viel von dem Chlorcalcium in der Lösung unausgefällt bleibt, so löst sich der entstandene Niederschlag ebenfalls in Essigsäure auf, aber es setzt sich dann aus dieser Lösung, wenn man sie ruhig stehen lässt, kein Salz ab.

Kohlensaure Salze.

Lefort[1]) hat ein genaueres Studium einiger kohlensauren Salze ausgeführt. Da bekanntlich diese Verbindungen häufig eine sehr verschiedene Zusammensetzung haben, je nachdem sie in der Wärme oder Kälte bereitet worden sind, d. h. durch Fällung der löslichen Salze mit kohlensauren Alkalien, je nachdem ferner das kohlensaure Alkali neutrales oder saures war, so war eine solche Revision dieser Salze ein zeitgemässes Bedürfniss, um die Zusammensetzung dieser Salze genauer aufzuklären, um so viel mehr, da es bisher nicht an widersprechenden Angaben darüber fehlte. Wenn Fällung eines solchen Salzes stattfindet, so glaubte Lefort, das lösliche Salz von der Base, deren Verbindung mit Kohlensäure untersucht werden sollte, zu dem kohlensaurem Alkali setzen zu müssen, aber nicht umgekehrt, weil sonst leicht eine Einmengung des löslichen Salzes stattfindet und also das dargestellte kohlensaure Salz verunreinigt.

Kohlensaures Manganoxydul. Mag man Manganchlorür oder schwefelsaures Manganoxydul in der Wärme oder Kälte, mit neutralem oder mit saurem

1) Compt. rend. XXVII, 268. — Ausführlicher im Journ. de Pharm. XV, 18.

kohlensaurem Alkali fällen, so ist der Niederschlag doch immer nach der Formel $\dot{Mn}\ddot{C} + \dot{H}$ zusammengesetzt. Dasselbe Salz setzt sich auch ab, wenn man die Kohlensäure enthaltende Flüssigkeit erwärmt, in welcher sich das Manganoxydulsalz dann aufgelöst erhält, wenn man zweifach-kohlensaures Alkali zu der Lösung eines löslichen Manganoxydulsalzes setzt. Das Salz hat eine weisse Farbe und verliert sein Wasser bei + 90°. Bei + 300° fängt es an Kohlensäure abzugeben und dadurch dunkler zu werden.

Kohlensaures Cadmiumoxyd schlägt sich der Formel $2\dot{Cd}\ddot{C} + \dot{H}$ entsprechend nieder, wenn schwefelsaures Cadmiumoxyd mit neutralem oder mit zweifach-kohlensaurem Alkali, in der Kälte oder in der Wärme behandelt wird. Zwischen + 80° und 120° verliert es sein Wasser und erst über + 300° seine Kohlensäure.

Kohlensaures Nickeloxydul. Beim Behandeln von schwefelsaurem Nickeloxydul mit neutralem kohlensaurem Alkali in der Kälte entwickelt sich keine Kohlensäure, und man erhält einen hellgrünen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen eine apfelgrüne Farbe hat und welcher nach der Formel $2\dot{Ni}\ddot{C} + 3\dot{Ni}\dot{H} + 5\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Bei + 80° fängt er an Wasser zu verlieren, und bei + 150° ist alles Wasser daraus entfernt worden. Ungefähr bei + 200° fängt auch die Kohlensäure an daraus wegzugehen.

Wird dagegen die Bereitung mit einem Bicarbonat ausgeführt, so bekommt man einen im Ansehen ähnlichen Niederschlag, der bei denselben Temperaturen sowohl Wasser als auch Kohlensäure abgiebt,

welcher aber nach der Formel $2\dot{Ni}\ddot{C} + \dot{Ni}\dot{H} + 5\dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Fällt man ein Nickelsalz mit kohlensaurem Alkali im Sieden, so erhält man einen grasgrünen Niederschlag, der nach der Formel $\dot{Ni}\ddot{C} + 4\dot{Ni}\dot{H} + \dot{H}$ zusammengesetzt ist. Dieser verliert zwischen + 60° und 150° drei Atome Wasser, so dass er von $\dot{Ni}\ddot{C} + 2\dot{Ni}^2\dot{H}$ ausgemacht wird. Das übrige Wasser geht erst über + 200° daraus weg, zugleich auch mit Kohlensäure.

Kohlensaures Chromoxyd. Behandelt man grünes schwefelsaures Chromoxyd mit einfach- oder mit zweifach-kohlensaurem Alkali, so geht alle Kohlensäure weg, indem sich Chromoxydhydrat niederschlägt. Behandelt man aber die violette Modification des Chromoxydsalzes auf ähnliche Weise, so entsteht ein Niederschlag, der nach der Formel $\dddot{\bar{Cr}}\ddot{C}^3 + 2\dddot{\bar{Cr}}\dot{H}^6$ zusammengesetzt ist. Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man unter denselben Umständen die grüne oder violette Modification von Chromalaun anwendet. Zwischen + 75 und + 150° verliert es ¾ von seinem Wasser, wodurch es in $\dddot{\bar{Cr}}\ddot{C}^3 + \dddot{\bar{Cr}}\dot{H}^3$ übergeht, und bei + 250° giebt dieser Rückstand alles Wasser und alle Kohlensäure ab.

Kohlensaures Wismuthoxyd schlägt sich der Formel $\dddot{\bar{Bi}}\ddot{C}$ entsprechend nieder, wenn man neutrales salpetersaures Wismuthoxyd in eine Lösung von neutralem kohlensaurem Alkali bringt, und wenn diese Operation in der Kälte ausgeführt wird. Geschieht dieselbe Operation mit einem Bicarbonat, so erhält man einen Niederschlag, der weit leichter ist als der vorhergehende, der dieselbe Zusammensetzung wie der erstere hat, aber 1 Atom Wasser enthält.

Kohlensaures Bleioxyd schlägt sich der Formel $\dot{Pb}\ddot{C}$ entsprechend nieder, wenn man ein lösliches Bleioxydsalz mit einem kohlensauren Alkali behandelt. Wird aber die Operation in der Wärme ausgeführt, so ist der sich bildende Niederschlag nach der Formel $2\dot{Pb}\ddot{C} + \dot{Pb}\dot{H}$ zusammengesetzt. Dieser ist derselbe, welcher schon früher von mehreren Chemikern untersucht worden ist, und welcher sich in Betreff des Deckungs-Vermögen bei der Anwendung als Malerfarbe vor dem ersteren besonders auszeichnet.

Löslichkeit der kohlensauren Salze in Kohlensäure-haltigem Wasser.

Lassaigne[1]) hat die Löslichkeit einiger kohlensauren Salze in einem Wasser untersucht, welches mit Kohlensäuregas völlig gesättigt worden ist. Er hat dabei gefunden, dass *kohlensaurer Kalk* so viel von einem solchen Wasser erfordert, dass der Kohlensäuregehalt in diesem 5 Mal grösser ist, als die mit dem Kalk vorher schon verbundene Kohlensäure, wonach sich also der Kalk nach Lassaigne's Ansicht in Gestalt von einem Sexcarbonat in der Lösung befindet, und zwar in der Quantität, dass dieses Wasser $\frac{1}{1428}$ seines Gewichts von kohlensaurem Kalk bei 0° aber bei + 10° nur $\frac{1}{1186}$ davon auflöst. *Kohlensaure Baryterde* löst sich ebenfalls in Gestalt von Sexcarbonat auf in einer Quantität, dass das Wasser $\frac{1}{588}$ seines Gewichts davon aufnimmt. *Kohlensaurer Strontian* verhält sich eben so, und das Wasser löst 0,0012 seines Gewichts davon auf. *Kohlensaures Manganoxydul* löst sich dagegen als Tricarbonat auf, so dass das Kohlensäure-haltige Wasser 0,0004 seines Gewichts davon aufnimmt. *Kohlensaures Silberoxyd* wird in einer Quantität aufgelöst, welche $\frac{1}{961}$ von dem Gewicht des Wassers entspricht.

---

1) Journ. de Ch. med. IV, 312.

Kohlensaures Zinkoxyd braucht 1428, *kohlensaures Kupferoxyd* 3833 und *kohlensaures Bleioxyd* 7144 Theile von dem mit Kohlensäure gesättigtem Wasser zur Auflösung.

Arsenigsaure Salze.

Pasteur[1]) und Filhol[2]) haben gewisse arsenigsaure Salze untersucht.

Das *Ammoniumoxydsalz* setzt sich an den Wänden des Gefässes in Gestalt von sechsseitigen Tafeln ab, aber verunreinigt mit freier arseniger Säure, wenn man diese Säure mit concentrirtem kaustischem Ammoniak behandelt. Dieses Salz, welches nicht so rein erhalten werden konnte, um es einer Analyse unterwerfen zu können, giebt einen gelben Niederschlag von $\dot{A}g^2\dddot{A}s$, wenn man in die Lösung desselben salpetersaures Silberoxyd tropft. Die über dem gelben Niederschlag befindliche Flüssigkeit hat eine saure Reaction.

Behandelt man eine Lösung von kaustischem Kali mit überschüssiger arseniger Säure, so erhält man nach dem Verdunsten eine syrupdicke Flüssigkeit, aus welcher nichts auskrystallisirt, wenn man sie ruhig stehen lässt. Setzt man Alkohol zu der abfiltrirten Flüssigkeit, so wird sie dadurch anfangs schleimig und milchig, aber nach einigen Tagen klärt sie sich, während sie an den Wänden des Gefässes eine Menge von Krystallen in rechtwinkligen Prismen absetzt, welche ein *saures Kalisalz* sind, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{K}\dddot{A}s^2 + 2\dot{H}$, und welche bei + 100° ein Atom Wasser verlieren. Die Lösung derselben giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, wobei die Flüssigkeit eine saure

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XIII, 395.
2) Daselbst, XIV, 331.

Reaction bekommt. Der Niederschlag enthält jedoch viel mechanisch eingemengte arsenige Säure. Das Kalisalz kann nach Filhol auch dadurch krystallisirt erhalten werden, dass man eine concentrirte Lösung desselben längere Zeit einer Temperatur von + 40 bis 50° aussetzt. Ob jedoch das so erhaltene Salz Wasser enthält, ist nicht angeführt worden. Kocht man das saure Kalisalz mit kohlensaurem Kali, so geht Kohlensäure weg, und man erhält ein in Alkohol wenig lösliches Kalisalz, das aber nicht krystallisirt erhalten werden kann. Es besteht aus $\dot{K}\ddot{\bar{A}}s$. — Setzt man kaustisches Kali zu dem sauren Kalisalz und darauf Alkohol, so schlägt sich ein Kalisalz nieder, dessen Zusammensetzung durch die Formel $\dot{K}^2\ddot{\bar{A}}s$ ausgedrückt wird.

Mit *Natron* sollen analoge Salze erhalten werden, die aber noch weniger studirt worden sind.

Vermischt man concentrirte Lösungen von dem sauren Kalisalz in der Kälte mit Chlorbarium im Ueberschuss, so entsteht nach einiger Zeit, während die Flüssigkeit eine saure Reaction bekommt, ein gelatinöser Niederschlag, der sich beim Waschen mit Wasser auflöst, der aber, wenn man ihn getrocknet hat, in Wasser unauflöslich ist. Wird dieser Niederschlag abfiltrirt und die durchgegangene Flüssigkeit aufgekocht, so erhält man von Neuem einen Niederschlag, welcher dieselbe Zusammensetzung, nämlich = $\dot{Ba}\ddot{\bar{A}}s$, hat, der aber nicht gelatinös ist, sondern eine pulverige und schwere Beschaffenheit hat. — Ein der Formel $\dot{Ba}^2\ddot{\bar{A}}s$ entsprechendes Salz wird erhalten, wenn man das entsprechende Kalisalz mit Chlorbarium fällt. Im Ansehen ist es dem vorhergehenden ähnlich.

Setzt man irgend ein der vorhin erwähnten Kali-

salze zu Chlorcalcium, so entsteht ein weisser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, aber alle auf diese Weise hervorgebrachten Fällungen konnten nicht von bestimmten Sättigungsgraden erhalten werden. Eben so konnte Filhol keine bestimmte Verbindung mit Talkerde darstellen.

Wird essigsaures Bleioxyd mit dem sauren Kalisalze gefällt, so entsteht ein schwerer Niederschlag, welcher in dunkler Rothglühhitze schmilzt zu einem sich ins Gelbe ziehendem Glas, welches vollkommen durchsichtig ist, ohne dass sich dabei weder arsenige Säure noch Arsenik sublimirt, und ohne dass dabei ein arseniksaures Salz gebildet wird. Derselbe Niederschlag wird auch erhalten, wenn man eine Lösung von arseniger Säure zu essigsaurem Bleioxyd setzt Wird die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des in der Kälte gebildeten Niederschlags abfiltrirt und dann aufgekocht, so entsteht darin von Neuem ein Niederschlag, der eben dieselbe Zusammensetzung hat = $\dot{P}b\bar{\dot{A}}s$. — Ein anderes Bleisalz, $\dot{P}b^2\ddot{A}s$, wird erhalten, wenn man Bleizucker mit dem entsprechenden Kalisalze fällt.

Ausser dem bisher schon bekannten arsenigsaurem Silberoxyd = $\dot{A}g^2\ddot{A}s$ hat Filhol noch eine andere Verbindung angegeben, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{A}g^3\ddot{A}s$, welche erhalten wird, wenn man die Lösung von arseniger Säure zu einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, wobei es mit gelber Farbe niederfällt. Bei + 140 bis 150° nimmt dieses eine schwarze Farbe an, ohne dass es dabei sein Gewicht verändert, und in einer noch höheren Temperatur schmilzt es, indem es sich aber unter Verflüchtigung von arseniger Säure zer-

setzt, mit Zurücklassung von einem arseniksauren und einem arsenigsauren Salz. Das Salz $\dot{A}g^3\ddot{A}s$ löst sich ein wenig in Ammoniak und es setzt sich aus dieser Lösung ein krystallinischer, olivengrüner Niederschlag ab, der bei + 50 bis + 60° schön schwarz wird, aber dabei auch sein krystallinisches Ansehen verliert.

Chromsaure Salze. Darby[1]) hat einige Verbindungen der Chromsäure untersucht. Die Zusammensetzung des neutralen chromsauren Ammoniumoxyds, für welches er angeblich die von Kopp gefundene Formel $\dot{N}H^4\dddot{C}r$ bestätigt, stimmt vollkommen mit den Ansichten überein, welche wir über die Sättigung der Säuren mit Ammoniak gewonnen haben, wenn sie nach dem Auflösen in Wasser mit einander Verbindungen eingehen. Ein hiervon ganz abweichendes Resultat hat er jedoch bei der Analyse des sogenannten sauren Salzes erhalten, dessen Zusammensetzung weder der Formel $\dot{N}H^4\dddot{C}r + \dot{H}\dddot{C}r$ noch der Formel $\dot{N}H^4\dddot{C}r^2$ entspricht, wie man hätte erwarten sollen, sondern der Formel $NH^5\dddot{C}r^2$. Es kann wahrscheinlich nicht ausbleiben, dass ein so unerwartetes Resultat bald von anderen Chemikern genauer geprüft werden wird. Sehr möglich kann bei der Bereitung ein Theil der Chromsäure reducirt worden seyn, wodurch entweder ein Chromoxyd enthaltendes Salz nach der Verdunstung übrig bleibt, oder doch wahrscheinlicher ist diese Verbindung nichts anderes als eine wasserhaltige Chromaminsäure = $NH^2\dddot{C}r + \dot{H}\dddot{C}r$.

Vermischt man gleiche Atomgewichte von dem eben erwähnten sogenannten sauren chromsauren Ammoniaksalze und von Quecksilberchlorid, so erhält

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 204.

man grosse, rothe, leicht lösliche Krystalle, für welche Darby nach der Bestimmung des Chromgehalts darin die Formel $NH^3\ddot{C}r^2 + HgCl$ aufstellt, aber welche Verbindung aus demselben Grunde, welcher bei dem vorhergehenden Salze angeführt worden ist, eine genauere Untersuchung erfordern dürfte.

Für das Doppelsalz von saurem chromsauren Kali mit Quecksilberchlorid, welches in rothen nadelförmigen Krystallen erhalten wird, wem man gleiche Atomgewichte von saurem chromsauren Kali und Quecksilberchlorid auflöst und die Lösung freiwillig verdunsten lässt, fand Darby bei der Analyse desselben die dafür schon von Millon aufgestellte Formel $= \dot{K}\dddot{C}r^2 + HgCl$ bestätigt.

Eben so hat Darby die von Millon aufgestellte Formel $= \dot{H}g^3\dddot{C}r$ für den ziegelrothen Niederschlag bestätigt, welchen neutrales chromsaures Kali in einer Lösung von Quecksilberchlorid hervorbringt. Wird die davon abfiltrirte saure Lösung verdunstet, so erhält man daraus kleine, schwach rothe, leichtlösliche Krystalle von einen Salz $= \dot{K}\dddot{C}r + 2HgCl$, welches jedoch auch dadurch erhalten werden kann, dass man entsprechende Proportionen von $\dot{K}\dddot{C}r$ und $HgCl$ vermischt, so viele Salzsäure zufügt, dass sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, und dann die Flüssigkeit der Verdunstung überlässt.

Bekanntlich kann neutrales chromsaures Kali eine Verbindung mit Cyanquecksilber eingehen, für die wir eine von Caillot und Podevin angegebene Zusammensetzungsformel haben, nämlich $= \dot{K}\dddot{C}r + 2HgCy$, und eine andere Verbindung $= 2\dot{K}\dddot{C}r + 3HgCy$, welche Rammelsberg gefunden hat. Durch Vermischen von gleichen Atomgewichts-Theilen $\dot{K}\dddot{C}r$

und $HgCy$ und Verdunsten der Lösung zur Krystallisation erhielt Darby gelbe, grossblättrige, leichtlösliche Krystalle, deren Zusammensetzung mit der Formel von Rammelsberg übereinstimmte.

Vermischt man die Lösung des zuletzt angeführten Salzes so lange mit salpetersaurem Silberoxyd, als noch ein Niederschlag dadurch entsteht, und erwärmt man dann das Gemisch bis nahe zum Sieden und unter Hinzufügen von Salpetersäure, bis sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat, so schiesst aus der Flüssigkeit beim Erkalten ein Salz in schön rothen nadelförmigen Krystallen an, welche in warmem Wasser weit leichter löslich sind, als in kaltem. Durch Kochen mit starker Salpetersäure wird das Salz zersetzt. Beim Erhitzen explodirt es, und es ist nach der Formel $\dot{A}g\ddot{\bar{C}}r^2 + 2HgCy$ zusammengesetzt.

Aus älteren Untersuchungen ist es bekannt, dass der ziegelrothe Niederschlag, welchen neutrales chromsaures Kali in salpetersaurem Quecksilberoxydul hervorbringt, nach der Formel $3\dot{H}g\ddot{\bar{C}}r + \dot{H}g$ zusammengesetzt ist. Darby hat nun das neutrale Salz $= \dot{H}g\ddot{\bar{C}}r$ dargestellt. Es bildet ein ziegelrothes krystallinisches Pulver, wenn man das basische Salz mit verdünnter Salpetersäure kocht, oder wenn man das Salz $2\dot{K}\ddot{\bar{C}}r + 3HgCy$ mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt und den dadurch gebildeten Niederschlag mit etwas Salpetersäure bis zu seiner Auflösung kocht. Aus der dann erkaltenden Flüssigkeit schlägt sich das neutrale chromsaure Quecksilberoxydul in Gestalt eines schönen, rothglänzenden Krystall-Pulvers nieder. Erwärmt man dieses Salz mit Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich weisses Quecksilberchlorür nieder. Durch Ammoniak oder Kali wird es schwarz, gleichwie alle Quecksilberoxydulsalze.

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit einem Theil der Basen sind von Struve und mir [1]) genauer studirt worden. **Molybdänsaure Salze.**

Neutrales molybdänsaures Kali, $2\dot{K}\dddot{Mo} + \dot{H}$, wie es nach dem Trocknen über Schwefelsäure zusammengesetzt ist, wird am besten dadurch erhalten, dass man dreifach-molybdänsaures Kali in einer Flasche mit einem in Alkohol aufgelösten Ueberschuss von Kali schüttelt, wobei sich die Lösung des neutralen Salzes in Gestalt eines Oels auf dem Boden der Flasche abscheidet. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Verdunsten schiesst das Salz in vierseitigen Prismen an mit 2 Abstumpfungsflächen, die sich an den kleineren Seitenflächen befinden. Es ist in Wasser äusserst leicht auflöslich. Das wasserfreie Salz schmilzt in einer sehr hohen Temperatur und beim Erkalten zerfällt es zu einem Pulver. Es zerfliesst in der Luft und zieht allmälig Kohlensäure an, wodurch es in andere Salze übergeht. *Zweifach-molybdänsaures* Kali konnte nicht hervorgebracht werden. Dagegen wird ein Doppelsalz von *zweifach-molybdänsaurem Kali mit dreifach-molybdänsaurem Kali* erhalten, wenn man Salpetersäure tropfenweise und unter stetem Umrühren zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali setzt. Man fährt mit dem Zusetzen von Salpetersäure fort, so lange sich noch der Niederschlag, welcher auf jedesmaligem Zusatz von Säure erfolgt, beim Umrühren wieder auflöst, und bis die Flüssigkeit ein schwaches Opalisiren zeigt. Lässt man dann die Flüssigkeit ruhig stehen, so setzt sich das Salz in Gestalt von kleinen sechsseitigen Prismen ab, an denen besonders vier Flächen

1) K. Vet. Acad. Handl. 1848. I, 1.

vorherrschen. Setzt sich das Salz etwas rascher ab, so zeigt es unter einem Mikroscope die Gestalt von kleinen Rhomboedern, die sich in der Mitte einander durchkreuzen und dadurch das Ansehen von Sternen annehmen. Dieses Salz ist nach der Formel $3\dot{K}\dddot{M}o^2 + \dot{K}\dddot{M}o^3 + 6\dot{H}$ zusammengesetzt. Ein Salz, welches nur halb so viel Wasser enthielt, bildete sich auch ein Mal. Durch Wasser wird es zersetzt. Durch Glühen schmilzt es leicht und dann erstarrt es beim Erkalten krystallinisch. *Dreifach molybdänsaures Kali*, $\dot{K}\dddot{M}o^3 + 3\dot{H}$, wird am reinsten erhalten, wenn man das vorhergehende Salz in Wasser auflöst oder nur bloss mit Wasser digerirt, worauf man es damit ruhig stehen lässt. Es schiesst dann in kleinen, feinen, seideglänzenden Nadeln daraus an. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber sehr leicht löslich in warmem Wasser. Nach dem Schmelzen erstarrt es krystallinisch. Wird dieses Salz in Wasserstoffgas geglüht, so bildet sich Wasser und die Masse bekommt eine braune Farbe. Aus der so geglüheten Masse zieht dann Wasser neutrales molybdänsaures Kali aus, während eine tombachbraune Verbindung zurückbleibt, welche entweder $\ddot{M}o$ oder $\dot{M}o\dddot{M}o$ ist. *Vierfach-* und *fünffach-molybdänsaures Kali* sind ebenfalls von uns dargestellt und analysirt worden. Das erstere davon ist krystallinisch, aber nicht das letztere. Ausserdem sind noch einige andere Salze bemerkt aber nicht genauer untersucht worden. *Eins* davon krystallisirt in kleinen sechsseitigen Tafeln, welche, wenn man sie mit Wasser anrührt, einen starken Silberglanz besitzen und welche sich in Wasser leicht auflösen. *Ein anderes* krystallisirt in schönen diamant-glänzenden, spitzen Rhomboedern, ist schwer löslich in Wasser, geht aber dadurch grösstentheils in dreifach-

molybdänsaures Kali über. Es schmilzt im Glühen und erstarrt dann beim Erkalten mit stahlgrauer Farbe und schönem Glanz. *Ein drittes* scheidet sich zuweilen in glänzenden vierseitigen Prismen ab, wenn man die Mutterlauge erwärmt, welche nach der Ausfällung des oben angeführten Doppelsalzes mit Salpetersäure übrig bleibt.

Neutrales molybdänsaures Natron, $\dot{Na}\dddot{Mo} + 2\dot{H}$, krystallisirt in kleinen Rhomboedern, ist leicht löslich in Wasser, schmilzt leicht beim Erhitzen, und erstarrt dann beim Erkalten gleichwie die anderen Natronsalze krystallinisch. — *Zweifach-molybdänsaures Natron*, $\dot{Na}\dddot{Mo}^2 + 7\dot{H}$, schiesst in vierseitigen Prismen an und zersetzt sich nicht in neutrales und in dreifach-saures Salz, wenn man die Lösung desselben in Wasser erwärmt. — *Dreifach-molybdänsaures Natron*, $\dot{Na}\dddot{Mo}^3 + 7\dot{H}$, scheidet sich in Gestalt von Nadeln ab, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron so lange mit Salpetersäure versetzt, bis sie stark sauer reagirt. Es ist in Wasser weit leichter löslich als das entsprechende Kalisalz. Wird ein Natronsalz mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure behandelt, so kann alles Alkali ausgezogen werden, was nicht mit den Kalisalzen stattfindet. Beim Glühen in Wasserstoffgas verhält sich das dreifach-molybdänsaure Natron eben so, wie das entsprechende Kalisalz.

Neutrales molybdänsaures Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^4\dddot{Mo}$, wird erhalten, wenn man Molybdänsäure in einem Ueberschuss von kaustischem Ammoniak auflöst und dann Alkohol zusetzt, worauf sich das Salz in Gestalt von kleinen vierseitigen Prismen abscheidet. Bringt man eine kleine Probe von diesem Salz unter ein

Mikroscop mit ein wenig Wasser, so kann man sehen, wie es sich dadurch rasch verändert und in ein anderes Salz verwandelt. Sowohl dieses wie alle Salze von Ammoniak mit der Molybdänsäure sind in ihrem reinen Zustande immer farblos. — *Zweifach-molybdänsaures Ammoniumoxyd*, $\dot{N}H^4\ddot{M}o^2$, scheidet sich pulverförmig ab, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak etwas verdunstet. — Ein *Doppelsalz von zweifach- und dreifach-molybdänsaurem Ammoniumoxyd*, $\dot{N}H^4\ddot{M}o^2 + \dot{N}H^4\ddot{M}o^3 + 3\dot{H}$, bildet sich, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak in der Wärme bis zur Krystallisation verdunstet, oder wenn man die Lösung freiwillig verdunsten lässt. Es bildet grosse sechsseitige Prismen. — Setzt man Salpetersäure zu einer Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak, so bildet sich ein Doppelsalz, welches durch Wasser zersetzt wird, in ein leicht lösliches und in ein schwer lösliches nadelförmiges Salz, welches ein *vierfach-molybdänsaures Salz* zu sein scheint.

Die *Baryterde* bildet mit Molybdänsäure eine grosse Menge von Salzen, welche theils krystallinisch und theils amorph, theils in Wasser löslich und theils darin unlöslich sind. Werden sie durch doppelte Zersetzung von einem Kali- und Ammoniumoxydsalz gebildet, so halten sie immer eine geringe Menge von Kali oder Ammoniumoxyd zurück, welche nicht durch Waschen mit siedendem Wasser ausgezogen werden kann. Die Quantität davon ist jedoch nur höchst geringe. Das *neutrale Salz*, $\dot{B}a\ddot{M}o$, schlägt sich als ein krystallinisches Pulver nieder, wenn man Chlorbarium mit dem neutralen Ammoniumoxydsalze vermischt, oder wenn die Lösung irgend eines anderen Salzes

mit Ammoniak übersättigt und dann anwendet, weshalb wir Heins' Angabe über die Existenz eines basischen Barytsalzes nicht als begründet ansehen. — *Dreifach-molybdänsaure Baryterde*, $\dot{B}a\ddot{M}o^{3} + 3\dot{H}$, bildet einen nicht krystallinischen Niederschlag, wenn man Chlorbarium mit dem entsprechenden Kalisalze vermischt. Beim Glühen schmilzt es, und beim Erkalten erstarrt es, gleichwie die nächstfolgenden Salze, krystallinisch. — Ein *Doppelsalz*, welches der Formel $\dot{B}a\ddot{M}o^{2} + \dot{B}a\ddot{M}o^{3} + 6\dot{H}$ entspricht, schlägt sich amorph und flockig nieder, wenn man Chlorbarium mit dem entsprechenden Ammoniumoxydsalze zersetzt. Versucht man das vorhin angeführte Doppelsalz von Kali und Chlorbarium in der Absicht zu zersetzen, um ein in der Zusammensetzung demselben entsprechendes Barytsalz zu erhalten, und stellt man den Versuch auf die Weise an, dass man das trockne Kalisalz unter fortwährendem Umrühren in kleinen Portionen in eine verdünnte Lösung von Chlorbarium einträgt, so bildet sich allmälig ein voluminöser Niederschlag, welcher unter einem Mikroscope sich aus kleinen sechsseitigen Tafeln bestehend zeigt. Das so gebildete Salz hat jedoch keinen Bestand, sondern es verliert allmälig sein voluminöses Ansehen, es sinkt zusammen und bildet dann ein Gemenge von zwei Salzen, die man unter dem Mikroscope unterscheiden kann, und von denen das eine amorph ist und das andere aus deutlichen sechsseitigen Prismen besteht. — *Neunfach-molybdänsaure Baryterde*, $\dot{B}a\ddot{M}o^{9} + 4\dot{H}$, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf das neutrale Salz gebildet. Es krystallisirt in kleinen sechsseitigen Prismen, welche an beiden Enden mit Endflächen zugespitzt sind. Das Salz ist sowohl in

kaltem als auch in warmem Wasser unauflöslich, so wie auch in Salpetersäure-haltigem Wasser.

Neutrales molybdänsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\dddot{M}o$, bildet sich und fällt unkrystallinisch nieder, wenn man salpetersaures Bleioxyd selbst mit einer Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali vermischt. Es ist etwas in Wasser auflöslich.

Neutrales molybdänsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\dddot{M}o$, bildet einen gelbweissen flockigen Niederschlag. Es ist etwas in Wasser auflöslich, aber in grösserer Menge, wenn es Salpetersäure enthält. — Ein *saures Doppelsalz*, $\dot{A}g\dddot{M}o^2 + \dot{A}g\dddot{M}o^3$, wird erhalten, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit dreifach-molybdänsaurem Kali fällt, indem dabei nicht das entsprechende Silbersalz gebildet wird. Auch dieses Salz ist flockig und in Wasser etwas auflöslich.

Schwefelsaures Kali.

Pasteur[1]) hat einige optische und krystallographische Beobachtungen über schwefelsaures Kali bekannt gemacht. Als er aus einem sehr regelmässigen Krystall eine Scheibe rechtwinklich gegen die Hauptachse des Krystalls herausschnitt und diese im polarisirtem Lichte betrachtete, bemerkte er einen Stern, der sechs verschieden gefärbte Strahlen zeigte, welche sämmtlich gegen das Centrum gleiche Winkel bildeten. Hieraus folgt, dass der Krystall von verschiedenen Partieen ausgemacht wird, welche nach einem gewissen Gesetz zusammengruppirt sind. Im Uebrigen bemerkt er, dass schwefelsaures Kali fast immer in zusammengewachsenen Krystallen vorkomme, und dass dieses Salz sehr eines genaueren krystallographischen Studiums werth sei.

---

1) Compt. rend. XXVI, 304.

Clemm [1]) gibt folgende Bereitungsmethode für cyansaures Kali als die vortheilhafteste an: Man setzt 15 Theile Mennige allmälig und unter stetem Umrühren zu dem schmelzenden Cyankalium, welches durch Schmelzen von 8 Theilen wasserfreiem Blutlaugensalz und 3 Theilen kohlensaurem Kali erhalten wird. Soll das Salz zur Bereitung von Harnstoff angewandt werden, so zieht man die geschmolzene Masse mit Wasser aus und löst die erforderliche Quantität von schwefelsaurem Ammoniumoxyd (8 Theile) in den letzten Wasserportionen auf. Zeigt es sich dann, dass die zusammen gemischten Flüssigkeiten noch Blutlaugensalz enthalten, so wird dieses durch vorsichtiges Zusetzen von schwefelsaurem Eisenoxyd abgeschieden. Im Uebrigen ist die Behandlung wie gewöhnlich, und man erhält auf diese Weise 4 bis 5 Theile Harnstoff. Cyansaures Kali.

Unger [2]) hat seine in dem vorigen Jahresberichte, S. 122, schon zum Theil angeführten Untersuchungen fortgesetzt, um den Process der Soda-Bereitung aufzuklären. Indem er dabei von den von Leblanc angegebenen Proportionen zwischen schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk und Kohle ausgeht, denkt er sich den Calcinations-Process als aus zwei verschiedenen zusammengesetzt, wovon der eine die Bildung von kohlensaurem Natron durch Umsetzung des Glaubersalzes mit der kohlensauren Kalkerde umfasst, und der andere die Bildung von Calciumoxysulfuret (S. diesen Bericht, S. 43) auf Kosten des reducirten Glaubersalzes durch die Gase in den Ofen. Dabei wird nur $\frac{1}{4}$ von dem Glaubersalze auf directem Wege durch Umsetzung in kohlensaures Natron verwandelt, Soda-Bereitung.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 382.
2) Das. LXVII, S. 78.

indem der grösste Theil davon zuerst durch die Kohle sowie durch Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas zu Schwefelnatrium reducirt wird. Das Wasserstoffgas wird während des Feuerns durch die Einwirkung der Kohle auf die Beschickung für den Soda-Process gebildet, indem die Kohle immer eine bedeutende Menge von Wasser oder die Elemente desselben enthält. Wirkt nämlich Wasser auf glühende Kohle ein, so werden Wasserstoffgas und Kohlensäuregas gebildet, in höherer Hitze auch Kohlenoxydgas. Der Quellen für die Kohlensäure-Bildung gibt es hier drei: 1) die Einwirkung des Wasserstoffgases auf Kohlensäure in hoher Temperatur; 2) die Berührung der Kohle mit dem kohlensauren Kalk; und 3) die Einwirkung der Kohle auf Kohlensäure.

Die Producte, welche in einem Sodaofen gebildet werden, sind je nach der Temperatur sehr verschieden. Ist diese höher als Silber zum Schmelzen erfordert, so werden sie Sulfurete von Natrium und Calcium und deren Oxyde gebildet werden, aber auf eine solche Weise, dass viel Schwefelnatrium (NaS) gegen wenig Schwefelcalcium gebildet wird, und umgekehrt wenig Natron gegen viel Kalk.

In einer etwas und in einer bedeutend niedrigen Temperatur werden Glaubersalz und Gyps reducirt, der letztere aber sehr schwierig. Das Schwefelnatrium setzt sich dabei mit dem kohlensauren Kalk um, und das entstandene Schwefelcalcium wird durch die Feuchtigkeit in ein Oxysulfuret verwandelt, indem es $\frac{1}{4}$ des darin gebundenen Schwefels verliert, welcher zur Bildung von Schwefelwasserstoff verwandt wird, der jedoch unmittelbar darauf von dem kaustischen und kohlensauren Natron gebunden wird, worauf das entstandene Schwefelnatrium von Neuem die vorhin

angeführten Processe durchläuft, bis am Ende nur noch eine Spur davon übrig ist.

Vierfach-borsaures Natron.

Bolley [1]) hat die Bemerkung gemacht, dass sich Ammoniak entwickelt, wenn man eine Lösung von Borax mit Salmiak vermischt. Diese Beobachtung hat er genauer verfolgt und dabei gezeigt, dass sich dabei ein bis jetzt noch nicht beobachtetes borsaures Natron bildet. Vermischt man 2 Atome Borax mit 1 Atom Salmiak und erhitzt man die verdünnte Lösung derselben in Wasser zum Kochen, wobei das verdunstende Wasser fortwährend ersetzt wird, so schiesst aus der nachher verdunsteten Flüssigkeit beim Erkalten zuerst Borax an, und darauf bildet sich auf dem Boden und an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Krystallkruste, welche sehr hart und glasähnlich ist und im Innern eine strahlige Structur hat. Durch Waschen mit Wasser kann sie von der anhängenden, Chlornatrium-haltigen Mutterlauge befreit und dadurch rein erhalten werden. Sie löst sich in 5 bis 6 Theilen Wasser, und die Lösung derselben wird durch den geringsten Zusatz von einer stärkeren Mineralsäure gefällt. Bei der Analyse hat sie sich als *vierfach-borsaures Natron mit Wasser* = $\dot{N}a\ddot{B}o^4 + 10\dot{H}$ herausgestellt. Sie füllt demnach die Lücke in den Verbindungen der Borsäure mit Natron aus, welche aufzufinden im Voraus zu vermuthen stand.

Zweifach-oxalsaures Natron.

A. G. Anderson [2]) hat auf die Weise Krystalle von *zweifach-oxalsaurem Natron* erhalten, dass er gleiche Atomgewichte Oxalsäure und Chlornatrium in warmem Wasser auflöste und die Lösung erkalten liess. Durch Umkrystallisiren wurde dann das Salz

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII, 122.

2) Chem. Soc. Quaterly Journal, I, 231.

gereinigt. Die Zusammensetzung desselben zeigte sich bei der Analyse der Formel $\dot{N}a\ddot{C}^2 + 4\dot{H}$ entsprechend, welche nur in Betreff des Wassergehalts von der Formel abweicht, die wir früher für dieses Salz erhalten hatten. Durch ein analoges Verfahren kann man auch die schon bekannten zweifach-sauren oxalsauren Salze von Kali und von Ammoniumoxyd erhalten.

Natrium-Sulfaurat.

Yorke[1]) hat den Process genauer studirt, welcher stattfindet, wenn man Gold mit Schwefel und einem Alkali zusammen schmilzt. Aus älteren Versuchen war es schon bekannt, wie dadurch das Gold aufgelöst wird. Er fand, dass dabei sowohl der Schwefel als auch das Alkali in einem grösseren Verhältnisse vorhanden sein müssen, als eine Berechnung nach theoretischen Principien herausstellt, um die grösste Quantität Gold aufzulösen, so dass, wenn man 1 Atom Gold mit 1 Atom kohlensaurem Kali und 4 bis 5 Atomen Schwefel glüht, nur die Hälfte von dem Gold aufgelöst wird, wenn man die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht, während sich dagegen der grösste Theil davon auflöst, wenn man das Schmelzen in den Verhältnissen von $Au + 2KS^4$ oder $Au + 2NaS^4$ ausführt.

Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt und die Lösung beim Zutritt der Luft in der Wärme verdunstet, so schlägt sich während der ganzen Verdunstung Schwefelgold nieder, während dithionigsaures Alkali in der Lösung gebildet wird. Die Verdunstung muss daher in einer Sauerstoff-freien Luft und in der Kälte über Schwefelsäure geschehen. Verdunstet man auf diese Weise eine Lösung, welche durch

1) Chem. Soc. Quat. Journal, 1, 236.

Schmelzen mit Natron dargestellt worden ist, so erhält man gelbe und sehr deutliche prismatische Krystalle, welche durch Umkrystallisirung von dem in der Mutterlauge vorhandenen Schwefelnatrium befreit und dadurch farblos und glänzend erhalten werden. In der Luft bekommen sie bald eine dunklere Farbe. Die Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an. Das Salz löst sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol auf, und wird die Lösung mit einer Säure vermischt, so schlägt sich AuS daraus nieder. Die Zusammensetzung wurde der Formel NaS + AuS + 8$\dot{H}$ entsprechend gefunden. Diese Formel weist aus, dass in die Verbindung ein Schwefelgold eintritt, welches wir bisher nicht kannten, und dessen entsprechende Sauerstoff-Verbindung uns ebenfalls unbekannt ist. Inzwischen hat Yorke durch Analyse des Schwefelgoldes, welches aus einer Lösung von Goldchlorid durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass auch das so erhaltene Schwefelgold nach der Formel AuS zusammengesetzt ist, aber nicht $= Au^2S^3$, wie wir uns bisher vorgestellt haben. Durch Behandlung des also auf nassem Wege dargestellten Goldsulfids mit Schwefelnatrium in Lösung und Krystallisiren der Lösung des dadurch gebildeten Natrium-Sulfaurats bekam Yorke ausserdem ein Salz, welches sowohl in der Krystallform als auch in Betreff der Zusammensetzung mit dem vorhin angeführten übereinstimmte. Yorke führt ferner an, dass das auf nassem Wege dargestellte Schwefelgold = AuS von einer Lösung von Natrium-Sulfhydrat in der Kälte wenig angegriffen wird, und dass sich im Sieden das Gold unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff reducirt.

Bei den Versuchen, ein entsprechendes Kalium-Sulfaurat darzustellen, zeigte sich diese Verbindung so leicht löslich, dass sie nicht durch Krystallisation gereinigt und von zugleich gebildetem Schwefelkalium befreit werden konnte.

Doppelsalze von Chlorammonium.

Hautz [1]) hat einige der Doppelsalze untersucht, welche Chlorammonium mit anderen Chlorverbindungen bildet.

Magnesium-Ammoniumchlorür, $NH^4Cl + 2MgCl + 12\dot{H}$, wird in grossen, durchsichtigen, farblosen Prismen, die dem rhombischen System angehören, erhalten, wenn man die Flüssigkeit verdunstet, welche erhalten wird, wenn man eine Lösung von Chlormagnesium mit Ammoniak fällt und die dadurch abgeschiedene Talkerde abfiltrirt. Es zerfliesst in feuchter Luft und verliert 4 Atome Wasser bei + 100°.

Nickel-Ammoniumchlorür, $NH^4Cl + 2NiCl + 12\dot{H}$, wird in grossen grünen Krystallen erhalten, die ebenfalls dem rhombischen System angehören, wenn man eine gemengte Lösung langsam verdunsten lässt, bestehend aus 2 Theilen Salzsäure, die mit Nickeloxydul gesättigt worden sind, und 1 Theil Salzsäure, welcher mit Ammoniak gesättigt worden ist.

Kobalt-Ammoniumchlorür, $NH^4Cl + 2CoCl + 12\dot{H}$, wird auf ähnliche Weise, wie das Nickelsalz erhalten, wiewohl sich bei der Krystallisation leicht Salmiak zugleich absetzt. Es schiesst in schönen rubinrothen Krystallen an, die dem monoklinoedrischen System angehören. Bei + 100° verliert es 3 Atome Wasser.

Mangan-Ammoniumchlorür, $NH^4Cl + 2MnCl + 4\dot{H}$, krystallisirt in blassrothen Krystallen, die dem rhom-

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXVI, 280.

bischen System angehören. Es löst sich in $1\frac{1}{2}$ Theil Wasser und verliert 3 Atome Wasser bei + 100°.

Zink-Ammoniumchlorür. Von den hierher gehörigen Verbindungen hat Hautz zwei dargestellt, nämlich $\text{NH}^4\text{Cl} + 2\text{Zn}\text{Cl} + 4\dot{\text{H}}$ und $\text{NH}^4\text{Cl} + \text{Zn}\text{Cl} + \dot{\text{H}}$, welche beide krystallisiren und ziemlich zerfliesslich sind. Die erstere Verbindung krystallisirt eben so, wie die entsprechende Mangan-Verbindung, und die letztere.

Kupfer-Ammoniumchlorid, $\text{NH}^4\text{Cl} + 2\text{Cu}\text{Cl} + 4\dot{\text{H}}$, krystallisirt eben so, wie das Mangansalz, in schönen blassgrünen Krystallen, die sich in 2 Theilen Wasser lösen.

Ulex[1]) hat ein Salz analysirt, welches die bereits schon bekannte Verbindung von Kohlensäure und Ammoniumoxyd in wasserhaltigem Zustande ist $= \dot{\text{N}}\text{H}^4\ddot{\text{C}}^2 + \dot{\text{H}}$. Dieses Salz war ein natürliches und in einem Guanolager auf der Westküste von Patagonien in so grossen Massen angetroffen worden, dass es als Handelswaare nach Europa ausgeführt worden war. Natürliches kohlensaures Ammoniumoxyd.

Ludwig[2]) hat den phosphorsauren Baryt untersucht, welcher niedergeschlagen wird, wenn man eine Lösung von Chlorbarium mit gewöhnlichem (a-)phosphorsaurem Natron versetzt, oder wenn man Chlorbarium zu diesem Natronsalz setzt. Er fand, dass das Salz in beiden Fällen nach der Formel $2\dot{\text{B}}\text{a}^3 a\dddot{\text{P}} + \dot{\text{H}}^3 a\dddot{\text{P}}$ zusammengesetzt ist. Dieses Salz löst sich in 4362 Theilen von einem Wasser, worin aPhosphorsaure Baryterde.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 44.
2) Archiv der Pharmacie, LVI, 265.

1,2 Procent Chlornatrium oder 0,8 Procent Chlorbarium aufgelöst enthalten ist.

Löst man dieses Barytsalz in Chlorwasserstoffsäure auf und fällt man es dann wieder durch Ammoniak aus, so bleibt ein Theil der Phosphorsäure in der Lösung, während der Niederschlag dann Chlor enthält. Dieses Chlorbarium-haltige Salz, dessen Zusammensetzung durch die Formel $5\dot{B}a^3\ddot{\bar{P}} + \dot{H}^6\ddot{\bar{P}} + BaCl$ repräsentirt werden kann, ist löslich in 17912 Theilen reinem Wasser und in 3495 Theilen von einem Wasser, welches Chlorbarium, Salmiak oder Ammoniak enthält.

Löslichkeit der phosphorsauren Kalkerde in Kochsalz-haltigem Wasser.

Lassaigne[1]) gibt an, dass 40 Cubic-Centimeter von einem Wasser, welches $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Chlornatrium aufgelöst enthält, 0,0127 Grammen von basischer phosphorsaurer Kalkerde auflösen kann, und dass die Löslichkeit derselben darin vergrössert werden kann, wenn das Wasser zugleich Salmiak enthält.

Salpetersaure Talkerde.

Einbrodt[2]) hat salpetersaure Talkerde aus ihrer Lösung in Alkohol krystallisirt erhalten, und er hat es dabei wahrscheinlich gemacht, dass nur $\dot{M}g\ddot{\bar{N}} + 6\dot{H}$ krystallisirt, und dass dabei kein Alkohol in die Verbindung eintritt. Das so angeschossene Salz krystallisirt in langen Parallelepipeden mit quadratischer Basis Das Salz ist nicht zerfliesslich, wie dieses bisher angegeben worden ist, wenn nicht in sehr feuchter Luft. Im Uebrigen hält Einbrodt die Angabe für den grösseren Theil der Salze noch als unsicher, nach welcher in diese Alkohol anstatt Krystallwasser eintreten soll, oder richtiger, welche mit Alkohol, an-

1) Journ. de Ch. med. IV, 599.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 115.

statt mit Wasser, krystallisirte Verbindungen liefern zu können angegeben worden ist.

Kohlensaure Talkerde.

Nörgaard [1]) hat die neutralen Verbindungen der Talkerde mit Kohlensäure untersucht, und er gibt $\dot{Mg}\ddot{C} + \dot{H}$ und $\dot{Mg}\ddot{C} + 2\dot{H}$ als neue Verbindungen derselben an. Die erstere Verbindung soll erhalten werden, wenn man eine Lösung von schwefelsaurer Talkerde zum Sieden erhitzt, dann einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron hinzufügt, und den dadurch gebildeten Niederschlag mit siedendem Wasser auswäscht. Die letztere Verbindung wird dagegen erhalten, wenn ein Ueberschuss von schwefelsaurer Talkerde mit kohlensaurem Natron gefällt wird. Diese hat jedoch grosse Neigung sich mit mehr Wasser zu vereinigen. Man kann nicht umhin, die Bildung dieser Verbindungen auf den angegebenen Wege etwas zu bezweifeln, um so viel mehr, da sehr ausgezeichnete Chemiker die Niederschläge, welche nach dem hier angegebenen Verfahren hervorgebracht werden, ganz anders zusammengesetzt ansehen, wie jetzt Nörgaard gefunden zu haben angibt. Wahrscheinlich werde ich auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen müssen, nachdem die analytischen Methoden für die Untersuchung der Niederschläge und die dabei erhaltenen Zahlenwerthe ausführlich mitgetheilt sein werden, was bis jetzt noch nicht geschehen ist.

Schmelzfarben auf Porcellan.

Wächter [2]) hat Vorschriften zur Bereitung von solchen Schmelzfarben mitgetheilt, welche auf Porcellan angewandt werden können. Die angegebenen Vorschriften enthalten sämmtlich Goldpräparate und sie sind gegeben worden für Hellpurpur, Dunkelpurpur,

---

1) Köpenhamns Soc. Öfversigt. 1848. S. 75.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII, 115.

Rothviolett, Blauviolett und Rosafarbe. Da nur schwierig ein Auszug aus den von Wächter mitgetheilten Vorschriften gemacht werden kann, so muss ich hier in Betreff derselben auf die Abhandlung hinweisen.

Manganoxydsalze.

Herrmann [1]) hat einige Untersuchungen über die Manganoxydsalze angestellt. Als er Manganoxydhydrat mit einer Lösung von Phosphorsäure behandelte, die gebildete Lösung eintrocknete und die trockne Masse schwach glühte, so bekam er beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser eine rothe Lösung, während ein persicorothes Pulver unaufgelöst zurück blieb. Blieb die Lösung dann ruhig stehen, so setzte sie hell braunrothe Krystalle ab, die sich leicht auswaschen liessen, die sich aber weder unter einem Mikroscop als rein erwiesen, noch bei der Analyse von gleicher Zusammensetzung herausstellten, weil der Manganoxyd-Gehalt darin von 24,83 bis 37,35 Procent variirte, während der Gehalt an Phosphorsäure ziemlich constant 49,5 Procent entsprach. Das ungelöste persicorothe Pulver hatte dagegen eine constante Zusammensetzung und bei der Analyse stellte es sich als neutrales phosphorsaures Manganoxyd heraus und die Phosphorsäure darin von der Modification, dass das Salz der Formel $\overline{\dddot{Mn}}{}^3\ddot{\dddot{P}}$ entspricht.

Wird Manganoxydhydrat mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Weinsäure behandelt, so löst es sich mit rothbrauner Farbe auf, und man erhält eine Lösung, welche filtrirt werden kann, aber aus welcher sich innerhalb 24 Stunden ein Salz absetzt, welches eine schwache rothbraune Farbe hat, und welches nach der damit ausgeführten Analyse was-

1) Poggend. Ann. LXXIV, 303.

serfreies weinsaures Manganoxydul ist $= \dot{M}nC^4H^2O^5$. Das Manganoxydul hat sich dabei auf die Weise gebildet, dass ein Theil der Weinsäure auf Kosten des Oxyds mit Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure zerstört wurde.

Durch Behandlung des Manganoxydhydrats mit Oxalsäure oder mit Aepfelsäure entsteht ebenfalls unter Bildung von Kohlensäure ein Oxydulsalz. Flüchtige organische Säuren, als Essigsäure und Ameisensäure wirken nicht auf das Manganoxydhydrat. Dasselbe wird auch nicht verändert, wenn man es mit Benzoësäure oder Hippursäure behandelt.

Heintz [1]) hat das phosphorsaure Manganoxydul untersucht. Fällt man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einem Ueberschuss von gewöhnlichem αphosphorsaurem Natron, so erhält man einen weissen voluminösen, etwas in Wasser löslichen Niederschlag, welcher vollkommen unkrystallinisch ist. Dieses Salz ist jedoch leicht löslich in Säuren wiewohl etwas schwieriger in Essigsäure. Vor dem Löthrohre schmilzt es leicht zu einer im Anfange weissen Perle, die im Oxydationsfeuer bald schwarz wird, die aber nachher im Reductionsfeuer nicht wieder weiss erhalten werden kann. Das Salz ist nach der Formel $\dot{M}n^3\alpha\dddot{\bar{P}} + 7\dot{H}$ zusammengesetzt, und es verliert 4 Atome Wasser zwischen $+ 100^0$ und $+ 120^0$, aber die übrigen 3 Atome gehen erst in höherer Temperatur daraus weg. αPhosphorsaures Manganoxydul.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit Essigsäure sauer gemacht und dann gewöhnliches phosphorsaures Natron hinzugefügt, bis sich der Niederschlag nicht mehr auflöst, so bilden

---

1) Poggend. Ann. LXXIV, 449.

sich nach dem Abfiltriren des so Abgeschiedenen kleine körnige Krystalle, wenn man die klare Flüssigkeit ruhig stehen lässt. Diese Krystalle verglimmen vor dem Löthröhre und verhalten sich ähnlich, wie das nächst folgende Salz. Das erhaltene Salz ist ein saures und scheint nach der Formel $2\dot{\mathrm{Mn}}^{3}\alpha\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}^{3}\alpha\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + 18\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ zusammengesetzt zu seyn. Von dem Krystallwasser gehen 15 Atome zwischen + 100° und 120° weg, aber die übrigen 3 Atome erst bei + 200°.

Löst man irgend ein der im Vorhergehenden erwähnten Salze in einem grösseren Ueberschuss von Phosphorsäure auf, und verdunstet man die Lösung bis zur Krystallisation, so erhält man prismatische Krystalle von einem anderen sauren $^{\alpha}$phosphorsauren Manganoxydulsalz, welches in Wasser auflöslich ist. Von Alkohol wird es nicht aufgelöst, aber durch Alkohol wird daraus, sowohl wenn man es damit direct behandelt als auch wenn man ihn zu der Lösung desselben in Wasser setzt, das vorhin erwähnte saure Salz gebildet und ausgefällt. Vor dem Löthrohre im Oxydationsfeuer schmilzt dieses Salz zu einer schwarzen undurchsichtigen Kugel, welche jedoch an dünnen Kanten violett erscheint. Beim längeren Erhitzen wird es weiss und undurchsichtig. Dieses Salz ist noch saurer als das vorhergehende und es ist nach der Formel $\dot{\mathrm{Mn}}^{3}\alpha\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + 2\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{3}\alpha\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + 6\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ zusammengesetzt. Die 6 Atome Krystallwasser gehen daraus bei + 110 bis 120° weg.

Kaliumeisencyanid.

Kolb [1]) empfiehlt zur Bereitung von geringeren Quantitäten Kaliumeisencyanid die Behandlung einer siedenden Lösung von Kaliumeisencyanür mit kleinen Portionen chromsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure.

---

1) Jahrb. für prakt. Pharm. XVI, 332.

Die Flüssigkeit wird dann bis zur Trockne verdunstet, das Chlorkalium mit 50 bis 60 procentigem Spiritus ausgezogen, das rückständige Salz in Wasser aufgelöst und krystallisirt.

Basisches schwefelsaures Eisenoxyd.

Wittstein[1]) hat den Niederschlag analysirt, welcher gebildet wird, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul sich auf Kosten der Luft oxydiren lässt. Er fand, dass er nach dem Trocknen bei + 100° von $2\overline{\text{Fe}}^2\dddot{\text{S}}^5 + 8\dot{\text{H}}$ ausgemacht wird. Unter gleichen Umständen müssen jedoch hierbei verschiedene basische Salze gebildet werden können, weil Berzelius, welcher ebenfalls ein auf diese Weise gebildetes basisches schwefelsaures Salz untersucht hat, die Zusammensetzung desselben zu $\overline{\text{Fe}}^2\overline{\text{S}} + 3\dot{\text{H}}$ angiebt.

Jodblei-Kleister, Reagens für Licht.

Schönbein[2]) hat die Beobachtung gemacht, dass Stärkekleister, den man mit Jodblei in der Quantität versetzt hat, dass er gelb gefärbt ist, eben so rasch schwarzblau wird, wenn man ihn der Einwirkung von Licht aussetzt, wie wenn man ihn in eine Atmosphäre von Chlor oder Ozon bringt, und dass dazu nur einige wenige Secunden erforderlich sind. Der Jodblei-Kleister scheint daher das empfindlichste Reagens für Licht zu seyn, welches bis jetzt bekannt ist, und Schönbein glaubt, dass er ein bequemes Mittel werden würde, um die verschiedenen chemischen Wirkungen des Lichts zu prüfen.

Basisches Cyanblei.

Kugler[3]) hat den gelbweissen Niederschlag analysirt, welcher erhalten wird, wenn man basisches essigsaures Bleioxyd mit Cyanwasserstoffsäure und

---

1) Buchn. Repert. II, 185.
2) Poggend. LXXIII, 136.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 63.

hinzugefügtem Ammoniak fällt. Er fand, dass er ein wasserhaltiges basisches Cyanblei ist, zusammengesetzt nach der Formel $PbCy + \dot{Pb} + \dot{H}$.

Salpetersaures und salpetrigsaures Bleioxyd.

Nickles [3]) giebt an, dass sowohl salpetersaures als auch salpetrigsaures Bleioxyd in regulären Octaëdern anschiessen und dass sie also zusammen krystallisiren können. Das salpetersaure Salz ist wasserfrei, aber das salpetrigsaure Salz ist nach der Formel $\dot{Pb}\ddot{N} + \dot{H}$ zusammengesetzt, und da diese Formeln nach der Substitutions-Theorie auch durch

$\dot{Pb}\begin{cases} NO^4 \\ O \end{cases}$ und $\dot{Pb}\begin{cases} NO^4 \\ H \end{cases}$ ausgedrückt werden können,

so will Nickles darin die Ursache ihrer gleichen Krystallform erkennen.

Phosphorsaures Bleioxyd.

Heintz [4]) und Gerhardt [5]) haben Versuche mit phosphorsaurem Bleioxyd angestellt, wobei sie in einigen Punkten mit einander in Berührung aber auch zu ungleichen Resultaten gekommen sind.

Setzt man nach Heintz eine siedende Lösung von Chlorblei zu einer ebenfalls siedenden und im Ueberschuss vorhandenen Lösung von gewöhnlichem αphosphorsaurem Natron, so erhält man einen in siedendem Wasser unauflöslichen Niederschlag, der sich schwierig in concentrirter aber leichter in verdünnter Salpetersäure auflöst, der beim Glühen Wasser verliert, und welcher nach dem Erhitzen vor dem Löthrohre krystallisirt und sich selbst erhitzt. Nach dem Trocknen bei + 130° ist dieses Salz nach der Formel $PbCl + 3\dot{Pb}^5 a\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}$ zusammengesetzt.

Wendet man dagegen bei dieser Fällung das

---

1) Compt. rend. XXVII, 244.
2) Poggend. Ann. LXXIII, 122.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 505.

Chlorblei im Ueberschuss an, und setzt man die siedende Lösung des phosphorsauren Natrons zu der siedenden Lösung von Chlorblei, so erhält man einen im Ansehen dem vorhergehenden gleichen Niederschlag, welcher jedoch kein chemisch gebundenes Wasser enthält, und welcher beim Erhitzen vor dem Löthrohre zuerst eine Portion Chlorblei verliert und dann krystallisirt. Das so dargestellte Salz hat Heintz nach dem Trocknen bei + 130⁰ analysirt und nach der Formel $Pb\overline{Cl} + 2\dot{Pb}^3\overline{\ddot{P}}$ zusammengesetzt gefunden. — Gerhardt hat auf dieselbe Weise ein Salz dargestellt und er giebt an, dass es krystallinisch sey, dass es schon bei + 100⁰ sein Wasser verliere, und dass es eine der Formel $3Pb\overline{Cl} + 2\dot{Pb}^3 a\overline{\ddot{P}} + \dot{H}^3\overline{\ddot{P}}$ entsprechende Zusammensetzung habe, in welche Formel ich jedoch Gerhardts Aufstellung umgesetzt habe.

Durch Fällen von salpetersaurem Bleioxyd mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron erhält man nach Heintz einen Niederschlag, welcher ein Gemenge von $\dot{Pb}^3 a\overline{\ddot{P}}$ und $\dot{Pb}^2\dot{H} a\overline{\ddot{P}}$ zu seyn scheint, der aber nicht die geringste Quantität von salpetersaurem Bleioxyd enthält, so fern er nicht aus einer sehr Salpetersäure-haltigen Flüssigkeit ausgefällt worden ist.

Setzt man freie Phosphorsäure zu einer siedenden Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, so erhält man einen schönen, krystallinischen und perlmutterglänzenden Niederschlag, welcher sich nach dem Erhitzen bis zum Schmelzen beim Erstarren nicht von selbst erhitzt, und der auch dabei nicht so leicht krystallisirt, wie die Doppelverbindung von Chlorblei und phosphorsaurem Bleioxyd. Das so gebildete Salz fand Heintz nach der Formel $2\dot{Pb}^3 a\overline{\ddot{P}} + \dot{H}^3\overline{\ddot{P}}$ zusam-

mengesetzt. — Gerhardt giebt dagegen an, dass wenn hierbei das salpetersaure Bleioxyd im Ueberschuss vorhanden ist, eine krystallinische und in kaltem Wasser unlösliche Verbindung erhalten wird, die aus ihrer Lösung in sechsseitigen Tafeln anschiesst, die von einem geschobenen Prisma mit rhombischer Basis herstammen und welche von $\dot{P}b^5\ddot{\bar{P}} + \dot{P}b\ddot{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$ ausgemacht werden. Durch siedendes Wasser soll dieses Salz nach Gerhardt zersetzt werden, mit Bildung von $\dot{P}b^{3\alpha}\ddot{\bar{P}}$.

Behandelt man nach Heintz das vorhergehende Salz mit Ammoniak, oder fällt man essigsaures Bleioxyd mit einer unzureichenden Quantität von phosphorsaurem Natron, so erhält man die schon bekannte Verbindung $= \dot{P}b^5\ddot{\bar{P}}$.

Gerhardt macht darauf aufmerksam, dass sich die phosphorsauren Alkalien in solchen Fällen bei Gegenwart von Bleisalzen ähnlich verhalten, wie die phosphorsauren Alkalien für sich selbst, und dass wenn die letzteren, je nachdem sie in grösseren oder geringeren Quantitäten zugesetzt werden, Oxychlorüre oder basische Salze bilden, man mit den vorhergehenden Doppelverbindungen von phosphorsaurem Bleioxyd mit entweder Chlorblei oder Bleioxyd auch das Sauerstoffsalz bekommt.

Im Uebrigen hat Gerhardt angegeben, dass die $_{\beta}$Phosphorsäure (Pyrophosphorsäure) sich ganz anders verhält, wie die gewöhnliche Phosphorsäure, weil, wenn man $^{\beta}$phosphorsaures Natron im Ueberschuss mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, sich $2\dot{P}b^5S + \ddot{\bar{P}}$ niederschlägt, dass aber, wenn man dabei das phosphorsaure Natron siedend und im Ueberschuss anwendet, ein $^{\beta}$phosphorsaures Doppelsalz niederge-

schlagen wird, welches nach der Formel $(2\dot{P}b^5S + \ddot{\dot{P}})$ + $(2\dot{N}a^3S + \ddot{\dot{P}})$ zusammengesetzt ist (vgl. S. 115. 124).

Kohlensaures Bleioxyd.

Gannal[1]) giebt folgende Methode an, um Bleiweiss fabrikmässig darzustellen:

Man bringt granulirtes Blei in einen Cylinder von Blei, setzt diesen in ein Gefäss von Schmiedeeisen und dreht dieses um seine Achse mit einer solchen Schnelligkeit, dass in 1 Minute 40—50 Umdrehungen stattfinden. Während der Zeit lässt man Luft und Kohlensäure, die man aus brennendem Holz entwickelt, durch den Cylinder strömen, welche das in feines Pulver verwandelte Blei in Bleiweiss verwandeln. Der Inhalt des Cylinders, welcher eine blaue Farbe hat, wird dann mit vielem Wasser an- und wohl durchgerührt, wobei sich das metallische Blei ebenfalls in Bleiweiss verwandelt, und man erhält ein vollkommen weisses Präparat.

Salpetersaures Wismuthoxyd.

Heintz[2]) hat die Formel $\dddot{B}i\ddot{\overline{N}}^3 + 10\dot{H}$ bestätigt, welche Gladstone[3]) als Ausdruck für die Zusammensetzung des krystallisirten neutralen salpetersauren Wismuthoxyds angegeben hatte.

Becker[4]) hat das basische salpetersaure Wismuthoxyd untersucht.

Wird salpetersaures Wismuthoxyd in der Kälte durch Wasser zersetzt, so schlägt sich immer ein und dasselbe basische Salz nieder, ob man das neutrale Salz anwendet oder überschüssige Säure in der Lösung vorhanden ist, ob man das Wasser zu dem Salz oder das Salz zu dem Wasser setzt. Der käseähnliche

---

1) Dingler's Polyt. Journ. CVI, 273.
2) Journ. für pract. Chemie XLV, 102.
3) Im vorigen Jahresberichte, S. 143.
4) Archiv der Pharm. LV, 31 und 129.

Niederschlag geht dann bald in perlmutterglänzende Schuppen über, die sich unter einem Mikroscope als aus sechsseitigen Tafeln oder als aus platten Prismen bestehend erweisen. Das so gebildete Salz ist zweifach-basisches salpetersaures Wismuthoxyd, der Formel $\dddot{\text{Bi}}\ddot{\ddot{\dot{\text{N}}}}^3 + 2\dddot{\text{Bi}} + 6\dot{\text{H}}$ entsprechend. Bei + 100° verliert es die Hälfte von dem Wassergehalt. In Wasser ist dieses Salz löslich, aber es wird in der Lösung allmälig zersetzt, unter Bildung eines basischeren Salzes, welches sich wieder abscheidet. Inzwischen entstehen dabei verschiedene Producte, je nachdem das Wasser freie Salpetersäure enthält oder nicht, und je nachdem man das Wasser kalt oder warm anwendet.

Löst man dieses zweifach-basische Salz in kaltem, Salpetersäure-haltigem Wasser auf, oder giesst man eine saure salpetersaure Wismuthlösung in kaltes Wasser unter Umrühren, so dass sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, so setzt sich bald ein Salz in glänzenden Prismen ab, und dieses Salz wird auch gebildet, wenn man das zweifach-basische Salz auf einem Filtrum mit reinem Wasser wäscht, wobei es zusammensinkt und in ein neues übergeht. Unter einem Mikroscop kann man diese Metamorphose leicht verfolgen und sehen, wie sich die Blätter in Nadeln verwandeln. Bei diesen Operationen wird es zuweilen mehr körnig und zuweilen voluminöser gebildet und abgeschieden, aber unter einem Mikroscop erfährt man, dass diese Formen einerlei Salz sind, und dass das körnige Salz nur von kurzen abgestumpften Prismen ausgemacht wird, während das voluminöse nadelförmig ist. Dieses Salz, welches Becker als den wahren *Magisterium Bismuthi* der älteren Chemiker betrachtet, repräsentirt er

mit der Formel $\ddot{\bar{B}}i^5\ddot{\ddot{N}}^4 + 9\dot{H}$. Aber da, wie sogleich gezeigt werden soll, das basische salpetersaure Wismuthoxyd eine Neigung hat, durch Wasser auf eine solche Weise zersetzt zu werden, dass Wismuthoxydhydrat am Ende übrig bleibt, so glaube ich, dass in dem analysirten Praeparat eine Wismuthoxyd-reichere Verbindung eingemengt war, welche also einen um 0,4 Procent zu grossen Gehalt an Wismuthoxyd veranlasst hat, und dass demnach die ältere Formel $\ddot{\bar{B}}i\ddot{\ddot{N}}^3 + 3\ddot{\bar{B}}i + 9\dot{H}$ als der wahrscheinlichere Ausdruck dafür angesehen werden kann, wonach es also das schon bekannte dreifach-basische Salz seyn würde.

Dieses Salz löst sich nicht in Wasser, aber es wird dadurch zersetzt, besonders durch anhaltendes Kochen damit, und Becker hat in einem auf diese Weise behandeltem Präparate kaum noch 1 Procent Salpetersäure finden können, aber dafür Wismuthoxyd und Wasser in einem solchen Verhältnisse, dass es der Formel $\ddot{\bar{B}}i\dot{H}^3$ zu entsprechen scheint. In der Kälte wird dieses Hydrat ebenfalls durch Einwirkung von Wasser gebildet, aber höchst langsam.

Becker hat ferner gefunden, dass zuweilen ein basisches Salz abgeschieden wird, wenn man eine concentrirte Wismuthlösung rasch abdunstet, in Gestalt einer Krystallkruste, die sich nach dem Auspressen der Mutterlauge unter einem Mikroscope aus sechsseitigen Tafeln zusammengesetzt zeigt. Becker hält dieses Salz ebenfalls für den Magisterium Bismuthi, aber mit mehr Wasser und er repräsentirt es mit der Formel $\ddot{\bar{B}}i^5\ddot{\ddot{N}}^4 + 12\dot{H}$. Inzwischen kann eine solche Bereitungsweise keineswegs zu der Annahme berechtigen, dass das Praeparat rein war und dass also die aufgestellte Formel schwerlich als rich-

tig angesehen werden kann. Mir scheint es am wahrscheinlichsten, dass das Salz ein Gemenge war.

Behandelt man das zweifach-basische Salz mit saurem Wasser in der Wärme, so bildet sich ein Salz in sehr kleinen, kurzen Prismen, welches Becker mit der Formel $\ddot{\bar{B}}i^6\dddot{\bar{N}}^5 + 9\dot{\bar{H}}$ repräsentirt, und welches durch Wasser etwas langsamer zersetzt werden soll, als das zweifach-basische, aber ein Salz hervorbringend, für welches Becker die Formel $\ddot{\bar{B}}i^4\dddot{\bar{N}}^5 + 9\dot{\bar{H}}$ aufstellt. Dieses Salz soll nicht mit dem Magisterium Bismuthi, wie er im Vorhergehenden charakterisirt worden ist, identisch seyn.

Wendet man für die letzte Operation ein warmes, aber nicht saures Wasser an, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, aus welcher sich allmälig ein nicht krystallinischer, weisser Niederschlag absetzt, welchen Becker nach der Formel $\ddot{\bar{B}}i^5\dddot{\bar{N}}^3 + 8\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt betrachtet, und welcher demnach ein vierfachbasisches Salz seyn würde $= \ddot{\bar{B}}i\dddot{\bar{N}}^3 + 4\ddot{\bar{B}}i + 8\dot{\bar{H}}$. — Die drei zuletzt angeführten Salze dürften noch als ziemlich problematische angesehen werden müssen.

Cyankupfer. Rammelsberg[1]) giebt an, dass das Kupfereisencyanür nur dadurch rein erhalten werden kann, dass man eine Lösung von Wasserstoffeisencyanür in ein Kupfersalz tropft. Es enthält 7 Atome Wasser und ist nach der Formel $2CuCy + FeCy + 7\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt.

Ausser den schon bekannten zwei Verbindungen zwischen Cyankalium und Kupfercyanür wird nach Rammelsberg's Angabe zuweilen noch eine dritte in Gestalt eines krystallinischen Pulvers erhalten, wel-

1) Poggend. Ann. LXXIII, 117, LXXIV, 65.

ches in seinem äusseren Ansehen den beiden anderen sehr ähnlich ist. Es ist in Wasser etwas leichter löslich, und wird durch Säuren mit Zurücklassung von Kupfercyanür zersetzt. Es ist nach der Formel 2KCy + 3CuCy zusammengesetzt.

Der schöne, rothe Niederschlag, welcher durch Eintropfen von einem Kupfersalze in einem Ueberschuss von Kaliumeisencyanür erhalten wird, ist die schon bekannte, der Formel (2CuCy + FeCy) + (KCy + FeCy) entsprechende Verbindung; aber Rammelsberg hat darin 2 Atome Wasser gefunden, welche jedoch bei + 100° daraus weggehen. — Ist dagegen bei dieser Fällung das Kupferoxydsalz im Ueberschuss vorhanden, so erhält man einen braunrothen Niederschlag, welcher eine geringe Quantität von dem Cyankalium enthält, und welchen Rammelsberg mit der Formel [(2CuCy + FeCy) + (2KCy + FeCy)] + 9(2CuCy + FeCy) + 7$\dot{H}$ repräsentirt. Wahrscheinlich wird er jedoch nicht von einer chemischen Verbindung ausgemacht.

Verbindungen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul und mit Quecksilberoxyd.

Gerhardt [1]) hat, jedoch ohne Vorlegung einiger Zahlen-Einzelheiten, einige neue Formeln für die Zusammensetzung gewisser Quecksilbersalze aufgestellt. Da man demnach noch nicht wissen kann, mit welchem Recht denselben Vertrauen zu schenken ist, oder ob sie dadurch entstanden sind, dass die älteren Untersuchungen über die betreffenden Salze nicht so gut zu den Gerhardt'schen theoretischen Ansichten passen und sich unter denselben repräsentiren lassen, so will ich hier dieselben nur in der Kürze anführen, jedoch in solche Formeln verwandelt,

1) Compt. rend. XXVI, 432. — Journ. de Pharm. et de Ch. XIII, 465.

welche auch von denen verstanden werden können, welche es nicht der Mühe werth halten, sich mit Gerhardt's Aufstellungen näher bekannt zu machen.

Leitet man die Dämpfe von salpetriger Salpetersäure (Untersalpetersäure) in einen Ballon, welcher metallisches Quecksilber enthält, und welchen man fortwährend abkühlt, so erhält man salpetersaures Quecksilberoxydul, unter Entwickelung von Stickoxydgas. Löst man dieses Oxydulsalz in wenig Wasser auf und erhitzt man die Lösung bis zum Sieden, so schiesst daraus beim Erkalten ein wasserhaltiges basisches Salz in kleinen, geschobenen, rhomboidischen Prismen an, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{\overline{\mathrm{Hg}}}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{N}}} + \dot{\overline{\mathrm{H}}}$. Wendet man dagegen viel Wasser an, so erhält man ein gelbes, unlösliches, basisches Salz, welches durch anhaltendes Kochen zuletzt in Quecksilberoxydul (oder Oxyd mit eingemengtem Metall) übergeht.

Jetzt mögen einige Formeln der salpetersauren Quecksilbersalze von Gerhardt vergleichend mit den von uns gebräuchlichen angeführt werden, um dadurch die Verschiedenheiten darzulegen:

	Gerhardt's Formeln	Dualistische Formel
Neutrales Oxydulsalz	$NO^4(Hg\alpha H^2)$	$\dot{\overline{\mathrm{Hg}}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{N}}} + 2\dot{\overline{\mathrm{H}}}$
Neutrales Oxydsalz	$NO^4(Hg\ H^2)$	$\dot{\mathrm{Hg}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{N}}} + 2\dot{\overline{\mathrm{H}}}$
Einfach-basisches Oxydulsalz	$NO^4(Hg\alpha^2 H)$	$\dot{\overline{\mathrm{Hg}}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{N}}} + \dot{\overline{\mathrm{H}}}$
Einfach-basisches Oxydsalz	$NO^4(Hg^2\ H)$	$\dot{\mathrm{Hg}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{N}}} + \dot{\overline{\mathrm{H}}}$
Zweif.-basisches Oxydulsalz	$NO^4(Hg\alpha^3\ )$	$\dot{\overline{\mathrm{Hg}}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{N}}} + 2\dot{\mathrm{Hg}}$
Zweif.-basisches Oxydsalz	$NO^4(Hg^3\ )$	$\dot{\mathrm{Hg}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{N}}} + 2\dot{\mathrm{Hg}}$
Neutral. Oxydulsalz mit Oxyd	$NO^4(Hg\alpha Hg^2)$	$\dot{\overline{\mathrm{Hg}}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{N}}} + 2\dot{\mathrm{Hg}}$

Es muss hierbei bemerkt werden, dass $Hg\alpha$ in Gerhardt's Formeln das Metall ausdrückt, wie es

in das Oxydul eintritt, also im doppelten Atomgewicht gegen das im Oxyd.

Amidbasisches Quecksilberchlorid mit Säuren.

Kosmann[1]) hat einige Untersuchungen ausgeführt, um die Einwirkung von Säuren auf Amidbasisches Quecksilberchlorid (Mercurius praecipitatus albus) zu erforschen, bereitet durch Fällen von Quecksilberchlorid in der Kälte mit Ammoniak.

Kocht man das amidbasische Quecksilberchlorid mit Wasser und einer hinreichenden Quantität von Schwefelsäure, so schiessen aus der erhaltenen Lösung beim Erkalten weisse Blätter an, die auf ihren Gehalt an Schwefelsäure, Quecksilber und Chlor analysirt wurden mit Resultaten welche auf eine der Formel $2\dot{Hg}\ddot{\bar{S}} + \bar{N}\bar{H}^4Cl + HgCl$ entsprechende Zusammensetzung hindeuten, während schwefelsaures Ammoniumoxyd und schwefelsaures Quecksilberoxyd in der Mutterlauge zurückbleiben. Durch Wasser wird es zersetzt, indem sich basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd abscheidet. Kali entwickelt daraus Ammoniak.

Salpetersäure wirkt in der Kälte wenig auf amidbasisches Quecksilberchlorid ein, aber in der Wärme löst es sich vollständig darin auf, und aus der filtrirten Lösung werden beim Verdunsten Krystalle erhalten, welche weisse Blätter bilden, und welche auf den Gehalt an Quecksilber und Chlor untersucht wurden, mit Resultaten, die der Formel $4HgCl + \bar{N}\bar{H}^4\ddot{\bar{N}}$ entsprachen. Aus dieser Verbindung kann man Quecksilberchlorid mit Aether ausziehen. Die Mutterlauge, woraus sich dieselbe abgesetzt hat, gibt nach weiterem Verdunsten Krystalle von Quecksilberchlorid und salpetersaurem Ammoniumoxyd.

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XIV, 321.

Wurden gleiche Theile amidbasisches Quecksilberchlorid, Chlornatrium und Chlorwasserstoffsäure zusammen mit 15 Theilen destillirtem Wasser in der Wärme behandelt und die gebildete Lösung verdunstet, so schoss daraus zuerst Kochsalz an, und aus der Mutterlauge davon wurden nachher gelbliche Krystalle erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren weisse vierseitige Blätter waren, an denen sich zwei Seiten breiter zeigten als die beiden anderen. Das Salz ist in Wasser löslich und Ammoniak schlägt nichts daraus nieder, und nach der damit ausgeführten analytischen Bestimmung des Gehalts an Quecksilber, Chlor und Natrium scheint es nach der Formel $2HgCl + NH^4Cl + 4NaCl$ zusammengesetzt zu seyn.

Wird amidbasisches Quecksilberchlorid mit der doppelten Gewichtsmenge von zweifach-oxalsaurem Kali und einer hinreichenden Quantität von Wasser gekocht, so erhält man einen unlöslichen Rückstand von oxalsaurem Quecksilberoxyd, unter Entwickelung von Kohlensäuregas. Dabei werden sowohl Salmiak als auch oxalsaure Salze von Kali und Quecksilberoxyd gebildet, welche sich in der Lösung befinden. Hat aber dabei Licht Zutritt, so wird das oxalsaure Quecksilbersalz in der Lösung zerstört und Quecksilberchlorür niedergeschlagen unter Entwickelung von kohlensaurem Ammoniumoxyd.

Behandelt man amidbasisches Quecksilberchlorid mit der dreifachen Gewichtsmenge saurem weinsauren Kali und einer hinreichenden Quantität von Wasser im Sieden, so entwickelt sich ebenfalls Kohlensäure, und wird dann die erhaltene Lösung verdunstet, so bekommt man Krystallisationen von ungleicher Zusammensetzung, von denen eine von Kosmann nach der Formel $\dot{H}g\bar{T}^2 + \dot{K}\bar{T}^2 + KCl + 8\dot{H}$ zusammen-

gesetzt betrachtet wird, welche aber im Uebrigen weder genauer beschrieben noch sonst in der Art characterisirt worden ist, um berechtigt zu sein, einen grösseren Werth darauf zu legen.

Durch Kochen des amidbasischen Quecksilberchlorids mit Essigsäure wird ebenfalls Kohlensäure gebildet und gasförmig entwickelt, während Quecksilberchlorür gebildet und niedergeschlagen wird. Wird aber das letztere abfiltrirt und die Flüssigkeit weiter verdunstet, so schiessen gelbe krystallinische Krusten daraus an, die in Wasser fast unlöslich sind, sich ein wenig in Essigsäure und schwer in verdünnter Salpetersäure auflösen. Aether löst nichts daraus auf. In diesen Krystallen fand Kosmann 72,86 Proc. Quecksilber und 13,046 Procent Chlor.

Behandelt man amidbasisches Quecksilberchlorid mit schwefelsaurem Chinin, und wird der Rückstand nach dem Verdunsten der Lösung bis zur Trockne mit Alkohol ausgezogen, so erhält man durch Verdunstung der abfiltrirten Lösung eine unregelmässige Krystallmasse, die, wie Kosmann angibt, nach der Formel $6\,quAk\bar{S} + Hg\ddot{\bar{S}} + \not{N}\dot{H}\ddot{\bar{S}} + Hg\not{C}l$, worin $quAk$ Chinin bedeutet, zusammengesetzt sein soll. Man sieht, dass die Formel ihre eigne Unrichtigkeit einschliesst.

Persoz[1]) hat die Beobachtung gemacht, dass sich salpetersaures Silberoxyd in so fern den salpetersauren Alkalien ähnlich verhält, dass es in höherer Temperatur theilweise zu salpetrigsaurem Silberoxyd reducirt wird. Inzwischen da das salpetrigsaure Silberoxyd ein weniger beständiges Salz ist, als salpetersaures Silberoxyd, so kann man auf diese Weise Salpetrigsaures Silberoxyd.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 48.

nur eine gewisse Quantität (wie viel?) von dem salpetersauren Salz in salpetrigsaures verwandeln. Die beste Bereitungsmethode des salpetrigsauren Silberoxyds besteht nach Persoz darin, dass man gleiche Gewichtstheile salpetersaures Kali und salpetersaures Silberoxyd vermischt und einer hohen Temperatur aussetzt. Wird die geglühete Masse dann in siedendem Wasser aufgelöst, so schiesst das salpetrigsaure Silberoxyd beim Erkalten in langen, fettglänzenden Nadeln daraus an. Erhitzt man dieses Silbersalz in einer Glasröhre über einer Spirituslampe, so entwickelt sich salpetrige Säure daraus, mit Zurücklassung von metallischem Silber in der Gestalt des Salzes.

Quecksilber-Platincyanür mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Aus Döbereiner's Untersuchungen ist es bekannt, dass sich ein *blauer* Niederschlag bildet, wenn man Kalium-Platincyanür mit salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt, und dass dieser Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann, dass er aber *weiss* wird, wenn man ihn damit kocht, während sich salpetersaures Quecksilberoxydul auflöst. Rammelsberg[1]) hat es nun mit einigen quantitativen Bestimmungen wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die blaue Verbindung nach der Formel ($\dot{Hg}\dddot{\ddot{N}}$ + $10\dot{H}$) + 5(HgCy + PtCy) zusammen gesetzt ist.

Chromoxyd-Salze. Traube[2]) bereitet das blaue krystallisirbare schwefelsaure Chromoxyd auf die Weise, dass er 1 Theil Chromsäure in $1\frac{1}{2}$ Theil Schwefelsäure auflöst und das Ganze wiederum in Wasser. Setzt man dann in der Kälte tropfenweise Alkohol hinzu, oder bringt man die Lösung mit Aetherdämpfen in Berührung, so findet Reduction der Chromsäure statt, worauf die

1) Poggend. Ann. LXXIII, 116.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 165.

blaue Verbindung auskrystallisirt, besonders wenn man mehr Alkohol hinzusetzt. Sie wird darauf mit Alkohol ausgewaschen.

Löst man ferner [1]) das Chromoxydhydrat, welches durch Kochen von saurem chromsauren Kali mit Salzsäure und Ausfällen darauf mit Ammoniak erhalten wird, in Schwefelsäure auf, und wird die darauf verdunstete Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, wenn sie schon sehr concentrirt geworden ist, so setzt sich aus der Flüssigkeit, wenn man sie auf einem Sandbade erhitzt, ein im Tageslichte graurothes und im Feuerlichte grünes Pulver ab, welches mit Wasser rein ausgewaschen das von Schrötter zuerst beobachtete schwefelsaure Chromoxydsalz ist. Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser und in Schwefelsäure. Aber durch anhaltende Berührung mit Wasser geht es theilweise in die lösliche Modification über. Traube hat die Zusammensetzung desselben etwas anders gefunden, wie Schrötter, nämlich $= 2\overset{\dots}{\mathrm{Cr}}\overset{\dots}{\mathrm{S}}^3 + \dot{\mathrm{H}}\overset{\dots}{\mathrm{S}}$.

Wird Chromsäure in dem trocknen Gas von schwefliger Säure geglüht, so geht wohl etwas Schwefelsäure fort, während sich ein wenig chromsaures Chromoxyd bildet, aber die Chromsäure wird dabei nur höchst unbedeutend angegriffen, indem der grösste Theil derselben nachher mit Wasser wieder ausgezogen werden kann.

Erhitzt man die Chromsäure bis zu + 180° bis 190°, so schmilzt sie, und bei + 250° ist sie noch unveränderte Chromsäure. Etwas über diese Tempe-

---

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXVI, 87.

ratur hinaus entwickelt sie Sauerstoffgas, während sich ein schwarzer Körper bildet, welcher wasserfreies chromsaures Chromoxyd ist = $\dddot{\bar{C}}r\dddot{C}r^{5}$. Durch Wasser, besonders durch siedendes, wird diese Verbindung allmälig zersetzt, indem sie in die lösliche Modification übergeht. Salzsäure löst sie in der Wärme auf und bildet damit Chromchlorid. Salpetersäure wirkt langsam darauf ein. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich ebenfalls langsam auf, aber durch warme und concentrirte verwandelt es sich in Chromsäure und in das unlösliche schwefelsaure Chromoxyd. Durch Kali wird es leicht zersetzt, aber nur unbedeutend durch Ammoniak.

Setzt man Alkohol zu einer concentrirten Lösung von Chromsäure, so erstarrt das Ganze bald zu einer Gelée, die von wasserhaltigem chromsauren Chromoxyd ausgemacht wird, die, bei + 200° getrocknet, nach der Formel $\dddot{\bar{C}}r^{5}\dddot{C}r^{2}$ zusammengesetzt ist, welches aber doch am besten erhalten wird, wenn man Alkohol zu einer verdünnten Lösung von Chromsäure setzt und ihn damit erwärmt, bis man keinen Geruch nach Aldehyd mehr bemerkt. Nach dem Trocknen ist es graubraun. Vor dem Trocknen löst es sich leicht in Salzsäure und in Salpetersäure, aber schwieriger in Essigsäure. Rammelsberg hat diese Verbindung schon früher dargestellt und gezeigt, dass sie nach der Formel $\dddot{\bar{C}}r^{5}\dddot{C}r^{2} + 9\dot{\bar{H}}$ zusammen gesetzt ist.

«Phosphorsaures und arseniksaures Uranoxyd.

Werther [1]) hat über die Verbindungen des Uranoxyds mit «Phosphorsäure und mit Arseniksäure Untersuchungen ausgeführt.

Wird Uranoxyd mit Phosphorsäure übergossen, so

---

1) Journ. für pract. Chem. XLIII, 321.

bildet sich eine gelbe Salzmasse, welche, wenn man sie mit siedendem Wasser behandelt, auf eine solche Weise zersetzt wird, dass sich einerseits ein basisches Salz, welches 2 Atome Uranoxyd mit 1 Atom Phosphorsäure verbunden enthält, bildet und ungelöst bleibt, während anderseits ein anderes Salz entsteht, welches sich mit gelber Farbe auflöst, welches aber aus dieser Lösung durch Verdunsten in citronengelben Krystallen angeschossen erhalten werden kann, und welches dann aus $\dddot{\bar{U}}{}^{a}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 5\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt ist. Beim gelinden Erwärmen verliert es einen Theil seines Wassers, wodurch es matt und hellgelb wird, aber der Rest von dem Wasser geht erst im Rothglühen daraus fort, wobei sich das Salz ausbreitet, ohne jedoch zu schmelzen. Durch Wasser wird es zersetzt, indem ein basischeres Salz gebildet wird und ungelöst zurückbleibt.

Durch Behandlung des Uranoxyds mit verdünnter Phosphorsäure bekommt man nach dem Auswaschen ein nicht krystallinisches hellgelbes Salz, welches beim Glühen dunkler wird, aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder annimmt. Dieses Salz ist nach der Formel $\dddot{\bar{U}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 4\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt; aber da es 3 Atome Wasser zwischen $+ 120^{0}$ und 170^{0} verliert und das restirende 1 Atom Wasser nachher erst in höherer Temperatur, so ist Werther der Ansicht, dass dieses 1 Atom Wasser als von der Phosphorsäure chemisch gebunden in die Verbindung eintrete, und dass daher die Formel für das Salz $= (\dddot{\bar{U}} + \dot{\bar{H}})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 3\dot{\bar{H}}$ werde. Eine solche Formel steht allerdings in einem gewissen Zusammenhange mit den Verbindungen, welche wir gleich nachher kennen lernen werden, aber ich möchte doch, gestützt

auf die im Vorhergehenden, S. 115, entwickelten Gründe, glauben, dass diese Verbindungsart auf eine ganz andere Weise betrachtet werden müsse, dass das Salz nach der Formel $\dot{H}^{5a}\ddot{\ddot{P}} + (2\ddot{\bar{U}}^{a}\ddot{\ddot{P}} + \ddot{\bar{U}}) + 6\dot{H}$ zusammengesetzt sei, und dass die in dieser Formel bezeichneten 6 Atome Wasser aus dem Salz bei + 120 —170° fortgehen.

Setzt man Phosphorsäure zu einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd, so erhält man ein, nach dem Auswaschen deutlich krystallinisches Pulver, welches etwas dunkler gefärbt ist als das vorhergehende Salz. Dieses Pulver besteht aus $\ddot{\bar{U}}^{a}\ddot{\ddot{P}} + 9\dot{H}$, von welchem Wassergehalt 2 Atome schon bei + 60° daraus weggehen, eine zweite Portion darauf in höherer Temperatur, und der Rest erst im Glühen. Wollte man nun annehmen, dass ein Theil des Wassers von der Phosphorsäure chemisch gebunden in die Verbindung eintrete, so würde nach meiner Vorstellung die Formel $= \dot{H}^{5a}\ddot{\ddot{P}} + (2\ddot{\bar{U}}^{a}\ddot{\ddot{P}} + \ddot{\bar{U}}) + 24\dot{H}$ werden. Dasselbe Salz wird mit demselben Wassergehalt auch gebildet, wenn man salpetersaures Uranoxyd durch gewöhnliches phosphorsaures Natron zersetzt, oder wenn man $\dot{Na}^{3a}\ddot{\ddot{P}}$ nur unvollständig mit salpetersaurem Uranoxyd ausfällt, den ersten Niederschlag abfiltrirt, und dann die durchgegangene Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Uranoxyd versetzt.

Wird die Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mit einem Ueberschuss von $\dot{Na}^{3}\ddot{\ddot{P}}$ versetzt, so schlägt sich ein dunkelgelbes, zusammen gebackenes Salz nieder, welches sich wieder auflöst, wenn man mehr von dem $\dot{Na}^{3}\ddot{\ddot{P}}$ zusetzt. Geschieht dieses nicht, so ist das zuerst Ausgefällte nach der Formel $\dot{Na}\,\ddot{\bar{U}}^{5}\ddot{\ddot{P}}^{2}$

$+ 3\dot{H}$ zusammen gesetzt, welche Formel in $\dot{Na}^3\ddot{\bar{P}}$ $+ 5(\ddot{\bar{U}}\ddot{\bar{P}} + 2\ddot{\bar{U}}) + 9\dot{H}$ umgesetzt werden muss. Dasselbe Salz wird auch erhalten, wenn man eine Lösung von $\dot{Na}^3\ddot{\bar{P}}$ mit einer unzureichenden Quantität von salpetersaurem Uranoxyd versetzt. — Setzt man hierbei so viel $\dot{Na}^3\ddot{\bar{P}}$ hinzu, dass sich ein bedeutender Theil von dem Niederschlage wieder aufgelöst hat, und untersucht man das dann noch Ungelöste, so findet man in den das Salz constituirenden Bestandtheilen andere Verhältnisse, die aber nicht völlig erforscht worden sind.

Im Zusammenhang hiermit hat Werther zwei im Mineralreiche vorkommende phosphorsaure Uranoxyd-Verbindungen untersucht, und er hat gefunden, dass der Uranit in Betreff seiner Zusammensetzung mit der Formel $\dot{Ca}^3\ddot{\bar{P}} + 2(\ddot{\bar{U}}\ddot{\bar{P}} + 2\ddot{\bar{U}}) + 24\dot{H}$ ausgedrückt werden kann, worin die Kalkerde einem geringen Theil nach durch Baryt ersetzt worden ist. Der Chalkolith ist dagegen eine analoge Kupferverbindung $= \dot{Cu}^3\ddot{\bar{P}} + 2(\ddot{\bar{U}}\ddot{\bar{P}} + 2\ddot{\bar{U}}) + 24\dot{H}$.

Durch Verdunsten einer Lösung von salpetersaurem oder von essigsaurem Uranoxyd mit einem Ueberschuss von Arseniksäure wird eine Flüssigkeit erhalten, woraus ein Salz in undeutlichen Krystallen anschiesst, welches im Glühen Wasser, Sauerstoff und arsenige Säure abgibt, mit Zurücklassung eines gelb gefärbten basischeren Salzes, welches sich in Mineralsäuren und in kohlensaurem Ammoniak auflöst, aber nicht in Essigsäure und in Wasser. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $\ddot{\bar{U}}\ddot{\dot{As}}$ $+ 5\dot{H}$, welche Werther jedoch mit $\ddot{\bar{U}}\dot{H}^2\ddot{\dot{As}} + 3\dot{H}$ ausdrückt, weil das Salz 3 Atom Wasser bei $+ 150^0$ abgibt.

Setzt man Arseniksäure zu essigsaurem Uranoxyd, so bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher $\frac{8}{9}$ von seinem Wasser bei $+ 120^{0}$ verliert, und dessen Zusammensetzung mit der Formel $\dot{H}^3 \dddot{\ddot{A}}s + 2(\ddot{\bar{U}} \dddot{\ddot{A}}s + 2\ddot{\bar{U}}) + 24\dot{H}$ ausgedrückt wird. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man salpetersaures Uranoxyd mit Arseniksäure kocht, bis ein grosser Theil von der Salpetersäure dabei ausgetrieben worden ist, und dann Wasser hinzufügt, wodurch dieses Salz abgeschieden wird. Setzt man salpetersaures Uranoxyd zu einer Lösung von saurem arseniksauren Kali, so scheidet sich ein blassgelbes Pulver ab, welches von $\ddot{\bar{U}}^2 \dddot{\ddot{A}}s + 6\dot{H}$ ausgemacht zu werden scheint. Aber da es bei der Untersuchung einen geringen Gehalt an Kali und verschiedene Verhältnisse herausstellte, so kann man sich keine sichere Vorstellung über die wahre Zusammensetzung dieses Salzes machen.

Wird salpetersaures Uranoxyd mit einem Ueberschuss von $\dot{N}a^5 \dddot{\ddot{A}}s$ versetzt, so schlägt sich das Uranoxyd in Gestalt eines blassgelben schleimigen Pulvers nieder, welches beim Auswaschen mit durch das Filtrum geht. Es muss daher zuerst mit einer Lösung von Salmiak und darauf mit Alkohol gewaschen werden. Beim Erhitzen wird es rothgelb, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Durch siedende Essigsäure wird es, wiewohl schwierig zersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\dot{N}a^5 \dddot{\ddot{A}}s + 2(\ddot{\bar{U}} \dddot{\ddot{A}}s + 2\ddot{\bar{U}}) + 15\dot{H}$.

Durch Kochen der Verbindung $\dot{H}\dddot{\ddot{A}}s + 2(\ddot{\bar{U}} \dddot{\ddot{A}}s + 2\ddot{\bar{U}}) + 24\dot{H}$ mit basischem essigsauren Kupferoxyd hat Werther [1]) ferner auch die dem Chalko-

---

1) Journ. für pract. Chem. XLIV, 127.

lich entsprechende Arsenik-Verbindung $= \dot{Cu}\,\ddot{\bar{As}} + 2(\ddot{\bar{U}}\,\ddot{\bar{As}} + 2\,\ddot{\bar{U}}) + 24\,\dot{H}$ dargestellt. Das Salz verliert dabei seine Farbe und wird grün, indem das von der Arseniksäure gebundene Wasser aus der Verbindung austritt und durch Kupferoxyd ersetzt wird. Dagegen glückte es nicht, künstlichen Chalkolith darzustellen.

Chemische Analyse. Trennung der Talkerde von Kali und Natron.

Heintz [1]) trennt Talkerde von Kali und Natron auf die Weise, dass er aus ihrer gemeinschaftlichen Lösung in Salzsäure zuerst die Talkerde durch Phosphorsäure und Ammoniak ausfällt. Nachdem dann die Flüssigkeit durch Kochen von überschüssigem Ammoniak befreit worden ist, wird die darin vorhandene Phosphorsäure durch salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd ausgefällt, der Ueberschuss von dem Bleisalz durch kohlensaures oder kaustisches Ammoniak wieder abgeschieden, und da dann Kali und Natron noch die einzigen Basen in der Lösung sind, so werden diese nach gewöhnlichen Methoden geschieden.

Sonnenschein [2]) wendet zur Trennung dieser Körper kohlensaures Silberoxyd an. Er kocht zu diesem Endzweck die Chlorverbindungen derselben mit kohlensaurem Silberoxyd unter fortwährendem Umrühren, filtrirt dann so warm wie möglich und wäscht das Abgeschiedene mit siedendem Wasser aus. Das Abgeschiedene ist nun ein Gemenge von Talkerde und Chlorsilber, woraus die erstere durch Salzsäure ausgezogen und dann durch Ausfällung als phosphorsaure Talkerde bestimmt wird. Die hierdurch von der Talkerde befreite Flüssigkeit reagirt stark alkalisch und enthält ein wenig Silberoxyd aufgelöst, welches

---

1) Poggend. Ann. LXXIII, 119.
2) Das. LXXIV, S. 313.

durch Salzsäure daraus abgeschieden wird. Die Alkalien werden dann daraus nach gewöhnlichen bekannten Methoden bestimmt.

Bestimmung der Thonerde.

Fresenius[1]) hat gefunden, dass aus einem Gemisch von Thonerde und Eisenoxyd die erstere, wenn das letztere in grösserer Menge darin vorhanden ist, nicht vollständig durch Kali ausgezogen wird. Er hat ferner gefunden, dass die Thonerde nicht vollständig durch Ammoniak ausgefällt wird, wenn man das letztere zu der Flüssigkeit setzt, welche erhalten wird, wenn man die Lösung der Thonerde in Kali mit Salzsäure versetzt, worin organische Körper aufgelöst vorkommen. Er schreibt daher vor, dass man, wenn Thonerde und Eisenoxyd sich in einer Flüssigkeit aufgelöst befinden, das Eisenoxyd zuerst durch schwefligsaures Natron darin zu Oxydul reducirt, dann alles mit kohlensaurem Natron ausfällt und den Niederschlag mit kaustischem Natron auskocht. Die Lösung der Thonerde in dem Natron wird darauf mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, die Lösung mit ein wenig chlorsaurem Kali behandelt, um vorhandene organische Körper zu zerstören, und dann die Thonerde durch Ammoniak vollständig niedergeschlagen.

Scheidung des Nickels von Kobalt.

Liebig[2]) theilt folgende, in mehreren Fällen anwendbare Trennungs-Methode des Nickels von Kobalt mit. Die gemengten Oxyde werden mit Cyanwasserstoffsäure und Kali so lange erwärmt, bis sich alles aufgelöst hat. Man kann dazu auch reines Cyankalium anwenden, welches namentlich frei von cyansaurem Kali ist. Dann wird die Lösung gekocht, wobei überschüssige Cyanwasserstoffsäure weggeht, wäh-

1) Journ. für pract. Chemie XLV, 261.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 244.

rend das Kalium-Kobaltcyanür unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Kalium-Kobaltcyanid verwandelt wird. Versetzt man dann die noch warme Flüssigkeit mit reinem geschlämmten Quecksilberoxyd, so schlägt sich alles Nickel daraus nieder, theils als Oxyd und theils als Cyanür, und es kann dann seinem Gewichte nach bestimmt werden. Die von dem Nickel abfiltrirte Flüssigkeit, welche alles Kobalt enthält, wird im Sieden mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, wodurch Kupfer-Kobaltcyanid niedergeschlagen wird, welches beim Behandeln mit Kali Kupferoxyd ungelöst lässt, während man eine Lösung von Kalium-Kobaltcyanid bekommt, und da die Zusammensetzung des Kalium-Kobaltcyanids bekannt ist, so kann man sowohl nach diesem, als auch nach dem daraus abgeschiedenen Kupferoxyd die vorhandene Quantität von Kobalt berechnen. Will man jedoch das Kobalt direct bestimmen, so geschieht dieses am besten dadurch, dass man das Kupfer-Kobaltcyanid glüht, den Rückstand in Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure auflöst, aus der Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausfällt, und darauf das Kobalt durch kaustisches Kali, worauf man es in Wasserstoffgas reducirt.

Liebig schlägt ferner noch folgende Scheidungsmethode dieser Metalle vor. Die Lösung derselben in Cyanwasserstoffsäure wird mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt und gekocht, worauf Kobaltcyanid und Nickelcyanür in der Lösung vorhanden sind. Wird dann diese Lösung mit Schwefel und Schwefelammonium versetzt, so scheidet sich Schwefelnickel ab, während Kobaltcyanidammonium und Schwefelammonium in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Aber diese Methode ist nicht genauer geprüft worden, was dagegen mit der vorhergehenden der Fall ist.

Silberprobe. Als eine einfache qualitative Probe auf Silber empfiehlt Runge [1]), dass man den Körper, welcher auf Silber geprüft werden soll, in eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von saurem chromsauren Kali (16 Theile Wasser, 1½ Theil chromsaures Kali und 2 Theile Schwefelsäure) taucht, wodurch er sich roth färbt. Am reinen Silber tritt diese Farbe am deutlichsten hervor, aber sie wird in dem Maasse schwächer, wie das Silber mehr Kupfer enthält. Plattirte und versilberte Gegenstände können auf diese Weise ebenfalls geprüft werden.

Bestimmung des Molybdäns. H. Rose [2]) bestimmt die Molybdänsäure quantitativ auf die Weise, dass er sie in Wasserstoffgas glüht, wodurch sie zu Molybdänoxyd reducirt wird. (Wir haben inzwischen im Vorhergehenden, S. 55, gesehen, dass dadurch zwei verschiedene Producte gebildet werden können, nämlich $\ddot{Mo}$ und $\dddot{Mo}$. Die Operation kann durch Einleiten von Wasserstoffgas in einen Platintiegel geschehen, in dessen Deckel ein Loch eingebohrt worden ist. Ist die Molybdänsäure mit Ammoniak verbunden, so kann sie ebenfalls auf dieselbe Weise behandelt werden.

Wenn die Molybdänsäure mit einem fixen Alkali verbunden ist, so kann sie nach der Neutralisation mit Salpetersäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul vollständig ausgefällt werden. Das molybdänsaure Quecksilberoxydul schlägt sich gelb und voluminös nieder, aber es sinkt dann bald zusammen, worauf man es mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul auswäscht, weil es in reinem Wasser etwas auflöslich ist. Dieser Nie-

---

1) Polyt. Centralblatt. Nro 4.

2) Poggend. Ann. LXXV, 319.

derschlag wird auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und nachher in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht. Nach der Abscheidung des molybdänsauren Quecksilberoxyduls versetzt man die Flüssigkeit mit ein wenig Schwefelsäure und verdunstet sie bis zur Trockne, wodurch das darin vorhandene Quecksilberoxydul in Quecksilberoxyd übergeht, welches nun als basisches schwefelsaures Salz ungelöst zurückbleibt, wenn man die trockne Masse mit Wasser behandelt. Nach der Abscheidung des basischen schwefelsauren Quecksilberoxyds befindet sich dann das schwefelsaure Alkali in der Flüssigkeit aufgelöst, dessen Gewicht auf gewöhnliche Weise bestimmt werden kann.

Quantitative Bestimmung der Arseniksäure.

Werther [1]) hat vorgeschlagen, die Arseniksäure, wenn sie sich in einer Lösung in Gestalt eines Kalisalzes befindet, dadurch quantitativ zu bestimmen, dass man die Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt und dann essigsaures Uranoxyd im Ueberschuss zusetzt, wodurch arseniksaures Uranoxyd niedergeschlagen wird, welches nach dem Glühen $\ddot{\bar{U}}^2\ddot{\bar{A}}s$ ist. Es muss dabei zuerst mit einer Lösung von Salmiak und darauf mit Spiritus ausgewaschen werden. Bei der Fällung darf sich kein Ammoniaksalz in der Lösung befinden, weil sonst der Niederschlag Ammoniakhaltig wird, welches beim Glühen des Niederschlags reducirend darauf wirkt. Eben so muss bei der Fällung die Gegenwart von Erden vermieden werden, weil sie dabei sonst mit ausgefällt werden.

Scheidung des Arseniks von Antimon.

Meyer [2]) wendet die Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons in Wasser an, um Antimon von Arsenik zu trennen. Zu diesem Endzweck verpufft man

---

1) Journ. für pract. Chem. XLIII, 346.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 236.

ein gewisses Gewicht des Gemisches von salpetersaurem Natron mit Verbindungen dieser Metalle in einem Porcellantiegel und erhitzt zuletzt bis zum Schmelzen. Wird die erkaltete und zerriebene Masse dann mit Wasser ausgezogen, so bleibt antimonsaures Natron ungelöst zurück, während sich arseniksaures Natron auflöst.

Schönbein[1]) scheidet Arsenik und Antimon, besonders wenn sie in geringer Menge vorhanden sind, wie dieses z. B. beim Marsh'schen Apparate der Fall ist, dadurch qualitativ von einander, dass er auf eine dazu bestimmte Probe ozonisirte feuchte Luft einwirken lässt. Das Arsenik oxydirt sich dann rasch und schon innerhalb einiger Minuten zu arseniger Säure, welche sich zu einem klaren Liquidum auflöst, während sich das Antimon in Folge seines stärkeren Zusammenhangs langsamer oxydirt und einen weissen Fleck von Antimonsäurehydrat zurücklässt.

Bestimmung von Arsenik, Antimon und Zinn.

H. Rose[2]) wendet folgende Methode an, um eine Verbindung zu analysiren, worin Arsenik, Antimon oder Zinn mit einer alkalischen Base verbunden sind. Man vermischt das Salz mit der 5 bis 8fachen Gewichtsmenge reinem und fein geriebenem Salmiak und erhitzt das Gemenge in einem kleinen Porcellantiegel, auf welchem ein concaver Platindeckel gelegt worden ist, und fährt mit dem Erhitzen fort, bis aller Salmiak verflüchtigt worden ist. Nachdem dieses stattgefunden hat, wird eine neue Portion Salmiak hinzugesetzt, das Erhitzen auf dieselbe Weise wiederholt und so fortgefahren, bis der Rückstand zuletzt ein constantes Gewicht besitzt. Bemerkt man an

1) Poggend. Ann. LXXV, 361.
2) Das. LXXIII, 582.

den Deckel des Tiegels etwas Metalloxyd, so bringt man auch hierauf Salmiak und wiederholt das Erhitzen. Auf diese Weise werden die angeführten Metalle in Gestalt von Chlorverbindungen verflüchtigt, dadurch dass das Chlorammonium reducirend wirkt, und Chlorkalium oder Chlornatrium in dem Tiegel zurückbleiben, und sich nicht eher verflüchtigen, bis die Temperatur bedeutend erhöht wird. Die Brauchbarkeit dieser Methode ist durch Analysen von arseniksaurem und antimonsaurem Natron, so wie auch zinnsaurem Kali geprüft worden, welche Salze schon früher nach anderen Methoden untersucht worden waren.

Quantitative Bestimmung des Schwefels.

Fordos und Gelis [1]) haben nun ausführlicher die von ihnen angewandte Methode beschrieben, um den Gehalt an Schwefel in gewissen Oxydationsstufen des Schwefels quantitativ zu bestimmen, worüber schon Einiges im vorigen Jahresberichte, S. 171, angeführt worden ist.

Bestimmung der Phosphorsäure durch Talkerde.

Weber [2]) hat einige Versuche angestellt, um eine Bestimmungsmethode für die Talkerde durch Phosphorsäure und der Phosphorsäure durch Talkerde, beide in Gestalt von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, zu erforschen. Er hat dabei gefunden, dass sich die Talkerde immer auf diese Weise bestimmen lässt, wenn man ein lösliches αphosphorsaures Salz zur Ausfällung anwendet, dass aber dagegen die Bestimmung der Phosphorsäure durch Talkerde gewisse Schwierigkeiten darbietet. Die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde kann nämlich nicht nach dem Auflösen in Säuren vollkommen wieder ausgefällt werden, wenn das Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt wird, und

1) Ann. der Chem. und Pharm. XXII, 60.
2) Poggend. Ann. LXXIII, 137.

wird sie geglüht, wodurch sie sich in βphosphorsaures Salz verwandelt, so bleiben 2 bis 8 Procent in der Lösung zurück, wenn man Ammoniak zu ihrer Lösung in Salpetersäure setzt. Soll die Methode glücken, so muss ein βphosphorsaures Salz vorher in αphosphorsaures verwandelt werden und dieses geschieht am besten, dass man es mit der 6fachen Gewichtsmenge eines Gemisches von 1 Atom $\dot{K}\ddot{C}$ und 1 Atom $\dot{Na}\ddot{C}$ zusammenschmilzt. Inzwischen zeigen die Verbindungen der βPhosphorsäure mit den alkalischen Erden auch darin Schwierigkeiten, dass sie sich dabei nicht so leicht in αphosphorsaure Salze umsetzen lassen, wenigstens nicht, wenn nicht das Glühen stark und anhaltend geschieht. Behandelt man ein βphosphorsaures Salz mit einer freien Mineralsäure, besonders mit concentrirter Schwefelsäure, so geht es ebenfalls in αphosphorsaures Salz über; diese Umsetzung geschieht jedoch weit unvollständiger, als durch Schmelzen mit Alkali im Ueberschuss.

Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd.

Fresenius[2]) empfiehlt zur Bestimmung der Phosphorsäure, wo sie sich mit vielem Eisenoxyd und alkalischen Erden vorfindet, dass man die Lösung davon in Salzsäure mit schwefligsaurem Natron erhitzt, bis die Farbe derselben hellgrün geworden, und die schweflige Säure durch Kochen entfernt worden ist, worauf man einige Tropfen Chlorwasser zusetzt und durch essigsaures Natron basisches phosphorsaures Eisenoxyd niederschlägt. Durch Hinzufügen von mehr Chlorwasser und Kochen, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, wird alle Phosphorsäure ausgefällt. Die Phosphorsäure und Eisenoxyd werden nachher durch

---

1) Journ. für pract. Chemie XLV, 258.

Auflösen in Salzsäure und Zusetzen von Schwefelammonium geschieden.

Wenn sich Thonerde und Phosphorsäure in einem Alkali aufgelöst befinden, so trennt sie Fresenius [1]) auf die Weise von einander, dass er die Flüssigkeit zunächst mit etwas Salzsäure übersättigt und mit chlorsaurem Kali kocht, um organische Stoffe darin zu zerstören, wenn sie darin vorhanden seyn sollten, und dann mit Ammoniak ausfällt, nachdem vorher ein wenig Chlorbarium zugesetzt worden ist. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung in der Wärme mit Chlorbarium gesättigt, dann kaustisches Natron hinzugesetzt und erwärmt, wobei sich nun die Thonerde auflöst, während die Phosphorsäure mit dem Baryt verbunden zurückbleibt. Die Bestandtheile werden darauf nach schon bekannten Methoden geschieden.

Trennung der Phosphorsäure von Thonerde.

Vohl [2]) hat eine von ihm angewandte Methode bekannt gemacht, um mit grösster Genauigkeit die Quantität von Kohlensäure zu bestimmen, welche sich in einer ihrer Verbindungen befindet. Die Methode kann nicht kurz und ohne Zeichnung mitgetheilt werden, und da Vohl ausserdem dabei in eine Menge von Specialitäten eingeht, so glaube ich hier nur auf die Abhandlung hinweisen zu müssen.

Bestimmung der Kohlensäure.

Fehling [3]) hat einige Versuche angestellt, um Brom in Salzsoolen quantitativ zu bestimmen. Da er bei vorläufigen Prüfungen gefunden hatte, dass der Gehalt an Brom nicht grösser war, als 0,02 Grammen in 60 Grammen Mutterlauge, so bereitete er sich 10

Brom in Salzsoolen.

1) Journ. für pract. Chemie XLV, 258.
2) Ann. der Chemie und Pharm. LXVI, 247. 377.
3) Journ. für pract. Chem. XLV, 269.

verschiedene Probe-Flüssigkeiten, welche auf 60 Grammen reinen Kochsalzes mit so viel Bromkalium versetzt wurden, dass der Bromgehalt darin von 0,002 bis 0,02 variirte. Wenn dann diese Probe-Flüssigkeiten mit ihrem gleichen Volum Aether vermischt und mit etwas Chlorwasser versetzt wurden (zu wenig und zu viel Chlor ist nachtheilig, weil die Farbe in beiden Fällen schwächer wird, wie wenn man die richtige Quantität getroffen hat), so erhielt er 10 Flüssigkeiten, welche durch die ungleiche Farbe-Intensität, die dabei der Aether angenommen hatte, zur Vergleichung mit den Salzlaugen, welche der Prüfung unterworfen wurden, dienten. Er giebt an, dass er auf diese Weise einen Bromgehalt von $\frac{1}{80000}$ bis $\frac{1}{60000}$ in einer Lauge mit Sicherheit hätte bestimmen können.

Er hat jedoch den so gefundenen Gehalt an Brom noch auf andere Weise controllirt. Da er nämlich gefunden hatte, dass sich Bromsilber in den ersten Portionen der Fällungen befindet, welche beim Vermischen einer Brom-haltigen, an Salzsäure sehr reichen Flüssigkeit, mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten werden, so concentrirte er so zu sagen auf diese Weise den in der Salzlauge vorhandenen Bromgehalt dadurch, dass er die Silberlösung in der Wärme zusetzte. Das dabei erhaltene Gemisch von Chlor und Bromsilber wurde gewogen und darauf nach Berzelius Methode mit Chlorgas in der Wärme behandelt, wobei man bekanntlich nach dem Gewichts-Verlust den darin enthaltenen Bromgehalt berechnen kann. Der auf diese Weise gefundene Bromgehalt stimmte mit dem überein, welche durch Vergleichung der Färbung des Aethers erhalten war.

Nöllner[1]) hat eine Methode beschrieben, welche er anwendet, um bei gewissen technischen Zwecken die Quantität von Stickstoff zu bestimmen, welche in einem Körper enthalten ist. Das Material wird mit Kalkhydrat in einem Rohr vermischt, und einer allmälig steigenden Erhitzung ausgesetzt, gleichwie bei einer gewöhnlichen Verbrennungs-Analyse organischer Körper, und das Ammoniakgas, welches dann entwickelt wird, in einer Lösung von Weinsäure in Alkohol aufgefangen. Dabei schlägt sich saures weinsaures Ammoniumoxyd nieder, welches mit Alkohol rein gewaschen und gewogen wird, worauf man danach den Gehalt an Stickstoff berechnet. Er glaubt, dass das saure weinsaure Ammoniumoxyd für diesen Fall besser sey, als Ammonium-Platinchlorid, welches man sonst bei diesen Verbrennungen anwendet, theils weil man sich leichter reine Weinsäure als reines Platinchlorid verschaffen könne, theils weil das saure weinsaure Salz nicht so schwer wie die Platinverbindung wäre, so dass es bei einerlei Volum mehr Stickstoff enthalte als das letztere. Anstatt des von Will und Varrentrapp angewandten Kugel-Apparats wendet Nöllner drei mit einander durch Röhren in Verbindung gesetzte Opodeldoc-Flaschen an, welche die Lösung der Weinsäure enthalten, und welche also zur Aufnahme des bei der Verbrennung gebildeten Ammoniaks dienen.

Nesbit[2]) hat gefunden, dass sich der Gehalt an Stickstoff in salpetersauren Salzen vollkommen in Ammoniak verwandeln lässt, wenn man ein solches Salz mit einer freien Säure auf ein Salz einwirken

---

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXVI, 314.

1) Chem. Soc. Quaterly Journal, I, 281.

lässt, welches sich in Säuren mit Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst. Am besten ist es dabei, Zink anzuwenden und davon 20 bis 30 Mal so viel zu nehmen, wie das Salz beträgt, welches untersucht werden soll. Das Zink wird zuerst mit ein wenig Wasser übergossen und die für die Lösung desselben erforderliche Quantität von Säure abgewogen, und $\frac{1}{10}$ von derselben aufgegossen. Wenn dann die Gas-Entwickelung angefangen hat, so setzt man eine geringe Quantität von dem in Wasser aufgelöstem salpetersauren Salz zu dem Zink, und sorgt dafür, dass das Gefäss, worin sich dasselbe befindet, kalt erhalten wird. Man setzt darauf allmälig von der Säure und dem Salz hinzu, aber in dem Verhältnisse, dass ungefähr $\frac{1}{4}$ von der Säure noch übrig ist, nachdem schon alles Salz und das Waschwasser, womit die Lösung desselben aus dem Gefässe nachgespült wurde, in das Lösungs-Gefäss für das Zink gekommen ist. Dann giesst man den restirenden Theil von der Säure hinein. Nach völlig beendigter Gas-Entwickelung wird hierauf das ungelöste Zink abfiltrirt und mit ein wenig Wasser gewaschen. Die Lösung des Zinks wird mit Kalkhydrat oder kaustischem Kali destillirt und das dabei überdestillirende Ammoniak auf die Weise quantitativ bestimmt, dass man es mit einer Säure von bestimmter Stärke neutralisirt. Bei einer Bestimmung des Stickstoff nach dieser Methode muss man genau darauf achten, dass die Gas-Entwickelung nicht zu rasch stattfindet, weil sich sonst die Flüssigkeit durch das raschere Lösen des Zinks erwärmt und in Folge dessen leicht Stickstoff in Gestalt von Stickoxyd weggehen kann. Diese Methode ist durch einige Analysen der salpetersauren Salze von Kali, Baryt und Blei controllirt worden, wobei

sie sehr befriedigende Resultate lieferte. Nesbit giebt an, dass er auch einige Versuche über das Verhalten organischer Alkaloide und deren Metamorphosen unter der Einwirkung von Wasserstoff in Statu nascenti angestellt habe, aber er hat diese Untersuchung nicht verfolgt, ungeachtet er glaubt, dass dabei sehr wichtige Beobachtungen und Resultate erhalten werden könnten, um die innere Constitution derselben zu beurtheilen. Caffein und Chinin geben dabei ihren ganzen Gehalt an Stickstoff in Gestalt von Ammoniak ab, aber Harnstoff liefert dadurch nur die Hälfte seines Stickstoffs als Ammoniak, während die andere Hälfte des Stickstoffs in Gestalt einer Cyanverbindung zu bleiben scheint.

Anwendung des Salmiaks in der chemischen Analyse.

H. Rose [1]) hat eine grosse Anzahl von Versuchen mit Salmiak angestellt, und er hat dabei mehrere Fälle beobachtet, für welche man dieses Salz in der chemischen Analyse anwenden kann. Da sich die Titansäure nicht im Gewicht verändert, wenn man sie mit Salmiak gemengt glüht, so versuchte er, damit die Verbindungen der Titansäure mit Alkalien zu analysiren. Dadurch entstehen nämlich freie Titansäure und Verbindungen der Alkali-Metalle mit Chlor, und aus dem beobachteten Gewichts-Unterschied kann darauf berechnet werden, in welchen Quantitäten die Titansäure und das Alkali verbunden waren. Die auf diese Weise berechnete procentische Zusammensetzung kann ausserdem dadurch controllirt werden, dass man, wenn weiter keine Gewichts-Veränderung mehr stattfindet, die Chlorverbindung mit Wasser auszieht, wobei die Titansäure unaufgelöst bleibt. Auf diese Weise hat er das saure titansaure Kali analysirt, welches

---

1) Poggend. Ann. LXXIV, 562.

sich unter einem Mikroscope vollkommen krystallinisch zeigte, und welches nach dem Trocknen bei + 100° nach der Formel $\dot{K}\ddot{T}i + 3\dot{H}$ zusammengesetzt ist. — Das saure titansaure Natron, welches nicht krystallinisch ist, war nach der Formel $\dot{N}a^2\ddot{T}i^9 + 5\dot{H}$ zusammengesetzt.

Schwefelsaures Kali verwandelt sich durch Glühen mit Salmiak vollständig in Chlorkalium. Auf dieselbe Weise wird auch schwefelsaurer Baryt zersetzt, wenn man ihn mit Salmiak glüht, wiewohl es selbst durch wiederholtes Vermischen und Glühen mit Salmiak fast nicht möglich wird, ihn vollständig zu zersetzen. Schwefelsaure Talkerde wird nicht dadurch zersetzt.

Selensaurer Baryt verwandelt sich dabei in ein Gemenge von selensaurem Baryt, Chlorbarium und metallischem Selen.

Thonerde verflüchtigt sich grösstentheils, wenn man sie im Glühen mit Salmiak behandelt. Aber durch fortgesetztes Glühen nimmt ein kleiner Theil davon eine so bedeutende Dichtigkeit an, dass sie der Einwirkung des Salmiaks widersteht. Schwefelsaure Thonerde verflüchtigt sich dagegen vollständig. Alaun wird dabei zwar vollständig zersetzt, aber der Rückstand ist nicht reines Chlorkalium, sondern er wird von einer schwierig zu verflüchtigenden Verbindung von Chlorkalium und Chloraluminium ausgemacht.

Beryllerde verhält sich ähnlich wie Thonerde. Durch Glühen von Eisenoxyd mit Salmiak verflüchtigt sich ein bedeutender Theil Eisenchlorid, während eine bedeutende Quantität Eisenoxyd sich auf dem Deckel des Tiegels in krystallinischer Form absetzt. Manganoxyd geht dadurch in Manganchlorür über, in-

zwischen wird dabei in Folge von Oxydation auch etwas Manganoxydul gebildet. Die Oxyde von Nickel und Kobalt verwandeln sich dabei in regulinische Metalle. Arsenik-Nickel wird dabei nur partiell zersetzt, indem Arsenik verflüchtigt wird und Chlormetall zurückbleibt. Wismuthoxyd wird zu metallischem Wismuth reducirt.

Chlorsilber verändert sich nicht, und Silberoxyd giebt ein Gemenge von metallischem Silber und Chlorsilber. Antimonsilber wird unvollständig zersetzt. Bleioxyd verwandelt sich in Chlorblei, welches sich bei dem Glühen mit dem Salmiak verflüchtigt. Schwefelblei verwandelt sich zuerst in ein Gemenge von Schwefelblei und Salmiak, aber durch fortgesetzte Behandlung mit Salmiak wird es vollständig zersetzt und verflüchtigt. Zinkoxyd verflüchtigt sich als Chlorzink, wiewohl schwierig beim Abschluss der Luft. Schwefelsaures Zinkoxyd verhält sich eben so. Chromoxyd wird nicht dadurch verändert, aber schwefelsaures Chromoxyd-Kali und chromsaures Kali geben ein Gemenge von Chromoxyd und Chlorkalium. Salpetersaures Uranoxyd verwandelt sich in Uranoxydul.

Kieselsäure verändert sich zwar etwas im Gewicht, aber sie nimmt durch fortgesetztes Glühen eine solche Dichtigkeit an, dass sie nicht weiter mehr angegriffen wird. Kieselsaures Natron wird wenig angegriffen.

Phosphorsaures Natron erleidet eine partielle Zersetzung, wobei etwas Chlornatrium gebildet wird. Durch fortgesetztes Glühen beim Zutritt der Luft geht Chlorwasserstoffsäure weg, während phosphorsaures Natron wieder gebildet wird, wodurch eine abwechselnde Vermehrung und Verminderung im Gewicht der Masse stattfindet. Phosphorsaurer Baryt verhält sich eben so. Hierbei werden analoge Verbindungen wie Apatit und Grünbleierz gebildet. Phosphorsaurer Kalk verändert beim Glühen mit Salmiak nicht sein Gewicht.

Was die Verbindungen der Antimonsäure und Arseniksäure mit Alkalien anbetrifft, so ist derselben schon im Vorhergehenden, S. 182, Erwähnung geschehen. Aber der arseniksaure Kalk wird auch durch

Glühen mit Salmiak vollständig zersetzt. Dagegen wird nicht die arseniksaure Talkerde angegriffen.

Borax verändert sich nicht durch Glühen mit Salmiak. Die Verbindungen von Fluor, Brom und Jod werden nur partiell zersetzt. Salpetersaures Kali verwandelt sich dabei leicht in Chlorkalium.

Anwendung des Schwefelwasserstoffs zur chemischen Analyse.

Ebelmen[1]) hat angegeben, dass wenn man Schwefelwasserstoffgas im Glühen über ein Gemenge von Manganoxyd mit entweder Nickeloxyd oder Kobaltoxyd geleitet hat, nachher durch verdünnte Salzsäure nur das Mangan ausgezogen wird, während die Schwefelverbindung des anderen Metalls ungelöst zurückbleibt. Man kann sich daher dieser Methode zur quantitativen Trennung derselben bedienen.

Wird arseniksaures Zinnoxyd in Schwefelwasserstoff geglüht, so verflüchtigt sich alles Arsenik als Schwefelarsenik, während Schwefelzinn zurückbleibt Auf dieselbe Weise soll man alles Arsenik aus arseniksaurem Eisenoxyd scheiden und das Oxyd als Schwefeleisen erhalten können.

Organische Stoffe in Mineralwasser.

Dupasquier[2]) wendet Goldchlorid zur Entdeckung organischer Körper in einem Mineralwasser an. Setzt man Goldchlorid zu einem solchen Wasser, welches nur eine unbedeutende Spur von organischen Stoffen enthält, so behält es im Sieden seine gelbe Farbe. Ist aber der organische Körper in grösseren Mengen vorhanden, so färbt es sich dabei mehr oder weniger unter Abscheidung von metallischem Gold bei dem Kochen. Forchhammer[3]) wendet zu diesem Endzweck übermangansaures Kali an, und er bemerkt, dass der Zusatz von diesem Salz, welcher im aufgelösten Zustande und im Sieden geschehen muss, im directen Verhältnisse zu der Quantität von organischen Körpern stehe, welche in dem Wasser aufgelöst vorhanden sind.

---

1) L'Instit. 119.

2) Journ. de Pharm. et de Ch. XIII, 164.

3) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. VI, 163

Pflanzenchemie.

Reifen der Früchte.

Fremy[1]) hat sehr schöne Untersuchungen über das Reifen der Früchte ausgeführt. Er ist dabei zu gewissen allgemeinen Resultaten gekommen, über die ich hier wohl Bericht zu erstatten haben würde, aber da sie sich auf eine Menge von Einzelheiten gründen, die unter sich im Zusammenhang stehen, und welche die Metamorphosen der Körper berühren, welche mit dem Pektin verwandt sind, so will ich weiter unten in einem Zusammenhange Alles das anführen, was Fremy in dieser Beziehung geleistet hat.

Einfluss der arsenigen Säure auf Pflanzen.

Chatin[2]) hat die Einwirkung der arsenigen Säure auf Pflanzen studirt. Er hat angeblich die Beobachtung gemacht, dass wenn man die Wurzeln einer Pflanze entblösst und sie mit einem Wasser begiesst, welches nur $\frac{1}{2000}$ seines Gewichts arseniger Säure enthält, die Pflanze fast niemals in den drei ersteren Tagen abstirbt, und dass sie selbst nachher fortleben kann, indem sie nur in einen kränklichen Zustand versetzt wird, der das Wachsthum der Pflanze verhindert, so dass die Blätter gelb und zuweilen trocken werden. Im Uebrigen hat die Abhandlung ein mehr

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 1.
2) Das. XXIII, 105.

pflanzenphysiologisches Interesse. Filhol[1]) giebt an, dass er die Angaben von Chatin meistens bestätigt gefunden habe.

Einfluss der Zeit auf die Bildung von Verbindungen.

Liebig[2]) hat auf den, von jedem Chemiker schon beobachteten Einfluss aufmerksam gemacht, welchen die Zeit auf die Bildung gewisser chemischer Verbindungen ausübt. Als Beispiel dafür hat er den Umstand hervorgehoben, dass Oxalsäure, wenn man sie bis zur völligen Sättigung in heissem Alkohol auflöst, beim Erkalten grösstentheils wieder auskrystallisirt, dass aber, wenn man die Lösung eine Zeitlang an einem + 40° bis 60° warmen Orte stehen lässt, viel weniger davon wieder anschiesst. In dem letzteren Falle kann man nachher in der Lösung sowohl saures als auch neutrales oxalsaures Aethyloxyd nachweisen. Dasselbe findet statt, wenn man Hippursäure auf dieselbe Weise behandelt. Inzwischen geschieht diess nicht mit allen Säuren, z. B. nicht mit der Benzoësäure, von der eine völlig gesättigte Lösung in Alkohol längere Zeit heiss erhalten werden kann, und welche dann doch beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Vermischt man die Lösung mit einigen Tropfen von einem Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt worden ist, so bildet sich bald Benzoeäther.

Mellithsäure.

Diesel[3]), Erdmann[4]), Marchand und Schwarz[5]) haben im Laufe dieses Jahres die Mellithsäure bearbeitet. Diesel giebt an, dass man den Honigstein mit kohlensaurem Ammoniak nur unvollständig zersetzen könne, und dass die mit diesem daraus dar-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XIV, 401.
2) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 350.
3) Archiv der Pharm. LIII, 299.
4) Journ. für pract. Chem. XLIII, 129.
5) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 46.

gestellte Lösung eine huminartige Säure eingemengt enthalte, welche von der Braunkohle herrührt, die dem Honigstein anhängt. Er bereitet daher die Säure auf die Weise, dass er das Mineral mit warmem Wasser behandelt, dem so viel Salpetersäure zugesetzt worden ist, als zur Zerstörung der huminartigen Säure erforderlich ist. Die Lösung wird darauf zu Ausfällung der Thonerde mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd ausgefällt, wodurch ein Gemenge von mellithsaurem und kohlensaurem Bleioxyd niedergeschlagen wird. Dieses Gemenge wird ausgewaschen, mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung der freigemachten Säure abfiltrirt und durch Verdunsten krystallisirt, wobei man sie in kleinen Körnern angeschossen erhält. Löst man sie dann in Alkohol, was schwierig geschieht, so schiesst sie daraus nicht mehr in Körnern sondern in Nadeln an.

Erdmann und Marchand geben an, dass die Mellithsäure nach den bis jetzt angewandten Methoden weder für sich noch in ihren Salzen rein erhalten werde, sondern dass dann stets geringe Quantitäten von Ammoniak darin enthalten seyen. Rein wird sie dagegen durch Behandlung ihres Ammoniumoxydsalzes mit Baryt erhalten, worauf man das gebildete Salz derselben mit Baryt durch Schwefelsäure zersetzt, die von dem Barytsalz abfiltrirte Lösung krystallisirt und die dabei erhaltene Säure umkrystallisirt. Auch wird sie dadurch rein erhalten, dass man sie mehrere Male nach einander durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd in Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Schwarz hat gefunden, dass das Silberoxydsalz

der Mellithsäure frei von eingemengtem Ammoniumoxyd erhalten werden kann, wenn man eine siedend heisse Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tropfenweise mit einer Lösung von mellithsaurem Ammoniumoxyd versetzt, und er schreibt daher zur Bereitung einer reinen Mellithsäure vor, auf die angeführte Weise das Silbersalz davon zu bereiten und dieses durch Salzsäure zu zersetzen. Dadurch wird dann eine Säure erhalten, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume nur noch eine Spur von Feuchtigkeit bei + 200° verliert, und welche sich bei der Analyse nach der Formel $C^4O^3 + \dot{H}$ zusammengesetzt zeigte. Sowohl aus dieser Analyse als auch aus denen, welche von Erdmann, Marchand und Schwarz mit mehreren Salzen ausgeführt worden sind, folgt nun, dass die wasserfreie Mellithsäure = C^4O^3 ist, und dass die Unsicherheit, welche bis jetzt noch in der Kenntniss der richtigen Constitution dieser Säure bestand, davon herrührte, dass die Säure oder die von ihr analysirten Salze in Folge des darin eingemengten Ammoniumoxydsalzes eine geringe Menge von Wasserstoff enthalten hatten.

Das *Silberoxydsalz*, $\dot{A}gC^4O^3$, welches nach dem Trocknen bei + 100° nur noch einen Gehalt von 0,13 Procent Wasserstoff zeigte, während 1 Aequivalent davon einen procentischen Wasserstoffgehalt von 0,61 voraussetzt, ist völlig wasserfrei und scheint unter einem Mikroscope von einem krystallinischen, glänzenden, schuppigen Pulver ausgemacht zu werden, welches aus farblosen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln besteht. Ist das Salz Ammoniak-haltig, so färbt es sich beim Erhitzen violettbraun, während

das reine Salz eine Temperatur von + 200° verträgt, ohne sich zu verändern.

Das *Bleioxydsalz*, nach dem Trocknen bei + 180° $= \dot{Pb}C^4O^3$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, besonders im Sieden, mit einer Lösung von freier Mellithsäure fällt. Dieses Salz hält gern Wasser zurück, und bei + 100° scheint es noch 1 Atom davon zurückzuhalten. Das bei + 180° getrocknete Salz gab jedoch beim Verbrennen nur 0,26 Procent Wasserstoff.

Das *Natronsalz* wird mit einem ungleichen Wassergehalt erhalten. Beim freiwilligen Verdunsten in der Kälte schiesst es in grossen, unregelmässigen Krystallen an, welche nach der Formel $\dot{Na}C^4O^5 + 6\dot{H}$ zusammengesetzt sind, und welche bei + 160° das Wasser verlieren. Aus einer warmen concentrirten Lösung schiesst es beim Erkalten in breiten, dünnen Nadeln an, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{Na}C^4O^5 + 6\dot{H}$, und welche 3 Atome Wasser bei + 100° verlieren.

Das *Kalisalz* schiesst in Krystallen an, welche dem rhombischen System angehören, und welche nach der Formel $\dot{K}C^4O^5 + 3\dot{H}$ zusammengesetzt sind. Die Krystalle verwittern leicht. — Setzt man freie Mellithsäure zu einer concentrirten Lösung von dem neutralen Salze, so schlägt sich ein feines Krystallpulver nieder, welches durch Umkrystallisiren in kleinen, perlmutterglänzenden, breiten Krystallen erhalten wird, und welches ein *anderthalbsaures mellithsaures Kali* ist $= 2\dot{K} + 3C^4O^5 + 9\dot{H}$. Es wäre von Interesse gewesen zu prüfen, wie viel Wasser durch Trocknen in erhöhter Temperatur ausgetrieben werden kann, weil man die rationelle Zusammensetzung

desselben der Formel $2\dot{K}C^4O^5 + \dot{H}C^4O^5 + 8\dot{H}$ entsprechend vermuthen kann.

Neutrales mellithsaures Ammoniumoxyd ist in nicht verwittertem Zustande nach der Formel $\dot{N}H^4C^4O^5 + 3\dot{H}$ zusammengesetzt. Das verwitterte Salz enthält 1 Atom Wasser weniger. Löst man dieses Salz in wenig Wasser und vermischt man die Lösung mit concentrirtem Ammoniak, so scheidet sich das Salz als ein feines Pulver daraus ab, welches sich allmälig zu deutlichen Krystallen vereinigt, welche aber dieselbe Zusammensetzung haben. Dieses Salz ist isomorph mit dem neutralen Kalisalze. — Zersetzt man den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, welcher beim Vermischen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit neutralem mellithsaurem Ammoniumoxyd erhalten wird, so bekommt man beim Verdunsten der Flüssigkeit ein in rhombischen Krystallen angeschossenes Salz, welches *dreifach-mellithsaures Ammoniumoxyd* $= \dot{N}H^4 + 3C^4O^5 + 6\dot{H}$ ist. Dieses Salz ist es, welches nach Wöhler's Versuchen gebildet wird, wenn man Euchronsäure mit Wasser bei $+ 200^0$ behandelt. Der Wasserverlust in höherer Temperatur ist für dieses Salz nicht bestimmt worden.

Mellithsaures Kupferoxyd schlägt sich Kali-haltig nieder, wenn man ein Kupfersalz mit mellithsaurem Kali ausfällt. Setzt man dagegen freie Mellithsäure zu essigsaurem Kupferoxyd in der Kälte, so bildet sich bei einer gewissen Concentration eine dicke hellblaue Gelée, worin sich nach einiger Zeit schöne dunkelblaue Krystalle bilden, zusammengesetzt nach der Formel $2\dot{C}u + 3C^4O^5 + 12\dot{H}$. — Vermischt man dagegen die Mellithsäure im Sieden mit essigsaurem Kupferoxyd, so erhält man einen flockigen

Niederschlag, der beim Waschen krystallinisch wird, wobei er aber Säure abgiebt. Das dann übrig bleibende Salz wird von $\dot{Cu}C^4O^3 + 4\dot{H}$ ausgemacht. Bei + 100° verliert es 3 Atome Wasser, während das Salz eine grüne Farbe annimmt, aber das vierte Wasseratom wird noch nicht völlig bei + 230° ausgetrieben. — Fällt man schwefelsaures Kupferoxyd mit neutralem mellithsaurem Ammoniumoxyd, so entsteht ein schönes himmelblaues Salz, welches mikroscopische Krystalle bildet und welches nach der Formel $3\dot{Cu}C^4O^3\dot{H} + \dot{N}H^4C^4O^3 + 15\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Dasselbe verliert durch Trocknen bei + 120° die in der Formel bezeichneten 15 Atome Wasser. — Die Flüssigkeit aus welcher dieses letzte Salz ausgefällt worden ist, enthält Mellithsäure, und setzt man Ammoniak hinzu, so schlägt sich ein hellgrünes basisches Salz nieder, welches ausser Kupferoxyd und Mellithsäure auch Schwefelsäure und Ammoniak enthält, von dem letzteren jedoch nur $1\frac{1}{8}$ Procent. Die übrigen Elemente zeigten sich bei der Analyse mit der Formel $\dot{Cu}^8(C^4O^3)^3 + 2\dot{Cu}^2\dddot{S} + 18\dot{H}$ übereinzustimmen. Aber wahrscheinlich ist dieser Niederschlag ein Gemenge von zwei Salzen.

Mellithsaure Kalkerde fällt Ammoniak-haltig nieder, wenn man Chlorcalcium mit mellithsaurem Ammoniumoxyd fällt. Der Niederschlag ist nach der Formel $\dot{Ca}C^4O^3 + 6\dot{H}$ zusammengesetzt, und er verliert 5 Atome Wasser bei + 130°.

Mellithsaure Baryterde schlägt sich als eine dicke geléeförmige Masse nieder, die aber dann bald zu glänzenden Krystallschuppen zusammensinkt. Aus sehr verdünnten Lösungen wird sie in feinen Nadeln erhalten. Beim Erhitzen bis zu + 100° verliert sie

nur hygroscopisches Wasser, worauf sie von $\dot{B}aC^4O^3 + \dot{H}$ ausgemacht wird. Das Wasseratom geht erst bei + 330° daraus weg. Bei der Bereitung dieses Salzes scheint sich zuweilen ein saures Salz demselben einzumischen.

Mellithsaures Aethyloxyd konnte Schwarz nicht darstellen, weder durch Destillation der Mellithsäure mit Schwefelsäure und Alkohol, noch durch Einleiten von Salzsäure- oder schwefligsaurem Gas in ein Gemisch von Mellithsäure und Alkohol, so wie auch nicht durch Destillation von mellithsaurem Ammoniumoxyd mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Kalk. Er glaubt daher, dass eine solche Verbindung nicht existire. Erdmann und Marchand haben sie jedoch dargestellt, wiewohl in saurem Zustande, indem sie eine etwas Schwefelsäure enthaltende Mellithsäure anhaltend mit absolutem Alkohol kochten. Wurde die Flüssigkeit dann mit Baryt gesättigt und die Lösung nach dem Filtriren verdunstet, so hinterblieb ein gummiartiges Barytsalz, welches sich, ähnlich wie buttersaure Baryterde, in Wasser auflöste, während es sich dabei in einer eigenthümlichen Bewegung befand. Dieses Salz fängt schon bei + 100° an sich zu zersetzen; aber beim Glühen lässt es reine kohlensaure Baryterde zurück. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume gab es bei der Analyse solche Resultate, dass diese mit der Formel $\dot{B}aC^4O^3 + C^4H^5OC^4O^3$ übereinstimmten, so dass es also mellithsaure Aethyloxyd-Baryterde war. Die Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff war bei ihrer Analyse jedoch keineswegs scharf. Erdmann und Marchand geben an, dass sie auch das neutrale mellithsaure Aethyloxyd dargestellt hätten, aber es

sey ihnen noch nicht geglückt, dasselbe völlig rein zu erhalten.

Euchronsäure. Bimellithonitrylsäure.

Schwarz hat bei seiner Untersuchung auch die Versuche wiederholt, welche zuerst von Wöhler angestellt worden sind, und wobei dieser ausgezeichnete Chemiker die Körper entdeckte, welche derselbe Paramid und Euchronsäure genannt hat. Schwarz bereitete die Euchronsäure auf die Weise, dass er mellithsaures Ammoniumoxyd über freiem Feuer und unter stetem Umrühren so lange erhitzte, als er daran noch einen Geruch nach Ammoniak bemerkte, und bis sich das Salz in ein blassgelbes Pulver verwandelt hatte. Das dabei zurückbleibende Gemisch von Paramid und euchronsaurem Ammoniumoxyd wurde mehrere Male nach einander mit + 30° bis 40° warmem Wasser behandelt, worin sich das letztere Salz auflöste, und woraus er dann die Euchronsäure mit Salzsäure niederschlug. Er reinigte sie dann dadurch, dass er sie in warmem Wasser und etwas verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure auflöste und dann wieder krystallisiren liess. Die Mutterlaugen, welche noch Euchronsäure enthalten, werden durch Kochen mit kaustischem Ammoniak in mellithsaures Ammoniumoxyd verwandelt und aus der Lösung desselben die Mellithsäure durch ein Baryt- oder Kupfersalz niedergeschlagen. Schwarz hat die Euchronsäure analysirt und dadurch die von Wöhler dafür gefundene Formel $= 2\overline{M} + C^4N + 2\dot{H}$ bestätigt, worin $\overline{M}$ die wasserfreie Mellithsäure $= C^4O^3$ ausdrückt. Er hat ferner das Silbersalz der Euchronsäure dargestellt, worin die 2 Atome Wasser, welche die Formel ausweist, durch 2 Atome Silberoxyd ersetzt worden sind. Da es hiernach, gleichwie

auch nach den Reactions-Verhältnissen dieser Säure scheinen will, dass sie nichts anderes ist als Mellithsäure, welche sich mit der Stickstoffverbindung oder dem Nitryl des Mellithsäure-Radicals (des 4 atomigen Kohlenstoffs) gepaart hat, und da sie in Folge dessen rationell *Bimellithonitrylsäure* genannt werden muss, so werde ich im Folgenden diesen Namen gebrauchen. Schwarz bemerkt, dass es schwierig sey, die Salze der Bimellithonitrylsäure rein darzustellen, weil sie leicht mit mellithsauren Salzen gemengt erhalten werden. Durch Eintropfen von Barytwasser in eine, überschüssige Säure enthaltende, warme Lösung derselben hat er ein saures Barytsalz dargestellt, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{Ba}\dot{H}\overline{M} + C^4O^3$, so dass es also eine dem bereits bekannten gelben Bleisalz analoge Zusammensetzung hat.

Paramid, Mellithonitrylsäure.

Die procentische Zusammensetzung des *Paramids* und die von Wöhler bereits für diesen Körper gegebene empirische Formel = $C^8\not{N}HO^4$ sind ebenfalls von Schwarz bestätigt worden. Da jedoch aus Wöhlers Versuchen zu folgen schien, dass dieser Körper nicht das sey, was man jetzt eigentlich unter Amid versteht, sondern dass er vielmehr die Rolle einer schwachen Säure spiele, welche 1 Atom Basis sättigt, so will ich sie Mellithonitrylsäure nennen und sie mit der Formel $\overline{M} + C^4\not{N} + \dot{H}$ bezeichnen.

Paramidsäure, Mellithomellithonitrylsäure.

Das Verhalten der Mellithonitrylsäure gegen Alkali ist schon aus den älteren Versuchen bekannt, dass sie nämlich dabei in Bimellithonitrylsäure und darauf in Mellithsäure übergeht. Schwarz hat nun gefunden, dass sie beim Behandeln mit Ammoniak sogleich gelb, voluminös und dann theilweise aufgelöst wird, und dass diese Lösung in einigen Tagen ganz und

gar in ein mellithsaures Salz übergeht. Wird dagegen die frisch bereitete Lösung in Ammoniak sogleich mit Salzsäure vermischt, so schlägt sich ein weisser Körper daraus nieder, welcher sich unter einem Mikroscope aus feinen Krystallen bestehend zeigt. Er löst sich in warmem Wasser, aber er scheidet sich beim Erkalten daraus wieder ab, giebt mit Zink dieselbe blaue Reaction, wie die Bimellithonitrylsäure, löst sich in Ammoniak und wird durch Salzsäure daraus wieder niedergeschlagen. Schwarz hat diesen Körper *Paramidsäure* genannt, und er repräsentirt ihn mit der Formel $C^{24}H^{5}N^{5}O^{14}$. Die gefundene procentische Zusammensetzung war folgende:

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	47,150	47,346	47,563
Wasserstoff	2,041	2,166	1,647
Stickstoff	13,784	—	13,855
Sauerstoff	—	—	36,935.

Nach dieser Zusammensetzung scheint es, dass dieser Körper dadurch gebildet wird, dass sich die Elemente von 3 Atomen Mellithonitrylsäure mit den Elementen von 3 Atomen Wasser vereinigen, oder dadurch, dass 2 Atome Bimellithonitrylsäure 1 Doppelatom Ammoniak und 2 Atome Wasser aufnehmen. Inzwischen kann immer die Frage aufgeworfen werden, ob nicht diese sogenannte Paramidsäure ein saures Ammoniumoxydsalz sey, zu welcher Vermuthung auch die Bereitungsweise derselben eine Veranlassung geben kann, dass nur ein saures Salz abgeschieden wird, wenn man die in Wasser lösliche Ammoniak-Verbindung mit Salzsäure behandelt, und dass dabei 1 Doppelatom Ammoniumoxyd mit einer solchen Verwandtschaft zurückgehalten wird, dass dieses sich nicht durch verdünnte Säuren daraus abscheidet, ähn-

lich wie dieses bei der Huminsäure und einigen anderen bekannten Verbindungen der Fall ist. Von einer solchen Ansicht ausgehend und zufolge einer Vergleichung mit den von dem mellithsaurem Ammoniumoxyd herstammenden Derivaten, glaube ich die darin vorhandene Säure *Mellithomellithonitrylsäure* nennen und die hier analysirte Verbindung als das saure Ammoniumoxydsalz derselben betrachten zu müssen. Die rationelle Formel des letzteren wird dann $\dot{A}m\overline{M} + (\overline{M} + C^4N) + \dot{H}\overline{M} + (\overline{M} + C^4N)$, worin also der Paarling nicht von Mellithonitryl ausgemacht wird, wie in dem vorhin erwähnten, sondern von einem vorher mit Mellithsäure gepaarten Mellithonitryl. Im Uebrigen gebe ich gerne zu, dass sowohl der Name als auch diese Ansicht über diesen Körper eine Veränderung in Zukunft erfahren können, die von den Versuchen abhängig sind, welche demnächst darüber vorgelegt werden dürften. Was z. B. die Endigung *Nitryl* anbetrifft, so ist es sehr möglich, dass diese richtiger in Cyan verwandelt werden muss, weil hier, wie wir bald nachher sehen werden, die Frage entstehen kann, ob nicht der Körper C^4N als eine gepaarte Verbindung von C^2 mit Cy angesehen und also richtiger mit C^2Cy bezeichnet werden müsse. Wir kennen inzwischen die Mellithsäure jetzt in folgenden gepaarten Verbindungen:

$C^4O^5 + \dot{H} = \overline{M}$ — Mellithsäure

$\overline{M} + C^4N + \dot{H}$ — Paramid=Mellithonitrylsäure

$2\overline{M} + C^4N + 2\dot{H}$ — Euchronsäure=Bimellithonitrylsäure

$\overline{M} + (\overline{M} + C^4N) + \dot{H}$ — Paramidsäure=Mellithomellithonitrylsäure.

Endlich hat Schwarz mehrere Versuche angestellt, um den Körper Euchron in grösserer Menge

und in reinem Zustande darzustellen, die aber sämmtlich negative Resultate lieferten.

Hier glaube ich das Erscheinen eines Aufsatzes von Laurent[1]) anführen zu müssen, worin dieser Chemiker neue Hypothesen über die Zusammensetzungsformeln des Paramids und der Euchronsäure aufgestellt hat, aber ich glaube nicht, darüber hier einen speciellen Bericht erstatten zu müssen.

Aepfelsaure Kalkerde.

Dessaignes und Chautard[2]) haben die Beobachtung gemacht, dass wenn man den nach Liebig's Methode bereiteten äpfelsauren Kalk 2 Tage lang mit Wasser in Berührung stehen lässt, sich die zuerst davon gebildeten Krystalle in andere verwandeln, die sich zu kugelförmigen Büscheln von etwa 1mm Durchmesser ansammeln. Diese Krystalle sind äpfelsaure Kalkerde mit einem anderen Wassergehalt, als bisher darin bekannt war, und welcher der Formel $\dot{C}aC^4H^2O^4 + 3\dot{H}$ entspricht.

Citronen-Schwefelsäure.

V. Post und ich[3]) haben einige Versuche über das Verhalten der Citronensäure gegen wasserhaltige Schwefelsäure angestellt. Wir haben dabei die Angabe von Robiquet bestätigt gefunden, dass sich dabei zuerst Kohlenoxydgas entwickelt. Aber während dieser Chemiker angiebt, dass dabei Kohlensäuregas erst dann mit entwickelt wird, wenn man das Gemisch einer höheren Temperatur aussetzt, haben wir gefunden, dass Kohlensäure auch ohne Erwärmung des Gemisches mit fortgeht, wiewohl sie in diesem Falle erst etwas später auftritt und, wie es scheinen will, davon herrührt, dass die zähflüssige

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 121.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. XIII, 243.
3) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. V, 77.

Masse ein weit grösseres Vermögen besitzt, Kohlensäure zu absorbiren, als Kohlenoxyd. Die Gasentwickelung dauerte sehr lange Zeit fort, und sie betrug in 5 Monaten 40 Procent vom Gewicht der ursprünglich angewandten fatiscirten Citronensäure. In der Kälte wird dabei keine schweflige Säure entwickelt, aber beim Erwärmen fängt diese an, sich den übrigen Gasen einzumischen, wenn die Temperatur auf + 90° gestiegen war.

Nach beendigter Einwirkung werden die Säuren mit kohlensaurem Kalk versetzt und der dadurch gebildete citronensaure und schwefelsaure Kalk abfiltrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird mit ein wenig Kalkhydrat im Ueberschuss versetzt, von Neuem filtrirt und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen, indem der gebildete citronenschwefelsaure Kalk in der Wärme zersetzt wird. Der Gyps, welcher sich dabei absetzt, wird von Zeit zu Zeit abfiltrirt, und die Flüssigkeit durch Thierkohle entfärbt, wodurch sie jedoch nicht völlig farblos erhalten werden kann. Das Verfahren, welches uns glückte, das Kalksalz farblos zu erhalten, bestand darin, dass wir es aus einer concentrirten Lösung mit Alkohol ausfällten und dass wir diese Behandlung mehrere Male wiederholten.

Die Lösung des Kalksalzes in Wasser giebt keinen Niederschlag mit Chlorbarium, setzt man aber dann noch Alkohol hinzu, so erhält man ein voluminöses Barytsalz, welches mit schwächerem Spiritus ausgewaschen werden kann. In einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd bildet das Kalksalz einen schweren Niederschlag. Die wenigen quantitativen Versuche, welche wir ausführten, geschahen mit dem Barytsalz,

dessen procentische Zusammensetzung sich folgender massen herausstellte:

	Gefunden	Berechnet
C^5	15,634	15,702
H^3	1,330	1,565
O^5	11,718	12,542
$2\dot{H}$	9,185	9,405
$\dot{B}a$	39,428	39,936
$\dddot{S}$	22,705	20,934.

Das Salz ist also nach der Formel $\dot{B}aC^5H^3O^5\dddot{S} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt. Von dem in der Formel bezeichneten Wasser geht 1 Atom bei + 100° fort und das zweite Atom erst bei + 150°. Mangel an Material verhinderte uns, diese Bestimmungen mit dem Barytsalz noch einmal zu wiederholen und die darin vorhandene Säure ausführlicher zu untersuchen.

Weinsaure Kalkerde.

Mohr[1]) hat gefunden, dass sich weinsaure Kalkerde in 6266 Theilen kaltem und 352 Theilen siedendem Wasser auflöst.

Eisenweinstein.

Marsson[2]) hat einige Beiträge zur genaueren Kenntniss des Eisenweinsteins oder der Doppelverbindungen von weinsaurem Kali und weinsaurem Eisenoxydul geliefert.

Weinsaurer Antimonoxyd-Strontian.

Kessler[3]) hat gefunden, dass wenn man gleiche Atomgewichte von weinsaurem Antimonoxyd-Kali und salpetersaurem Strontian vermischt, sich ein krystallinischer Niederschlag daraus absetzt. Dieser Niederschlag ist in warmem Wasser fast unauflöslich; wird er aber mit einer kalten Lösung von salpetersaurem

1) Archiv der Pharmacie, LIII, 161.
2) Das. S. 169.
3) Poggend. Ann. LXXV, 410.

Strontian behandelt, so löst er sich auf, und erhitzt man dann diese Lösung bis zu + 100°, so scheidet sich ein Salz in kleinen Prismen an den Wänden des Gefässes ab, welche weinsaurer Antimonoxyd-Strontian sind, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{Sr}C^4H^2O^5 + \ddot{Sb}C^4H^2O^5$. Dieses Salz verträgt eine Temperatur von + 210°, ohne an Gewicht zu verlieren.

Die Ursache, weshalb sich dieses Salz leichter in einer Lösung von salpetersaurem Strontian als in reinem Wasser auflöst, rührt von der Bildung eines anderen Doppelsalzes her, welches in grossen Krystallen erhalten werden kann, wenn man 1 Theil salpetersauren Strontian und 2 Theile Wasser bei + 30 — 35° mit einem Ueberschuss von dem vorhin angeführten weinsaurem Antimonoxyd-Strontian behandelt und die Lösung nach dem Filtriren der freiwilligen Verdunstung überlässt. Dabei schiesst ein Salz an, dessen Zusammensetzung = $\dot{Sr}\ddot{Sb}\bar{T}^2 + \dot{Sr}\ddot{\bar{N}} + 12\dot{H}$ ist, und welches bei + 200° die angegebenen 12 Atome Krystallwasser verliert. Diese Krystalle lösen sich leicht in kaltem Wasser, aber beim Erhitzen der Lösung werden sie zersetzt, indem sich weinsaurer Antimonoxyd-Strontian absetzt, ohne Einmengung von salpetersaurem Strontian.

Weinsäure in höherer Temperatur.

Laurent und Gerhard[1]) haben einige Versuche angestellt, um die Veränderungen zu erforschen, welche die Weinsäure in höherer Temperatur erleidet. Sie sind dabei zu ganz anderen Resultaten gekommen, wie Fremy früher angegeben hat. Nach Fremy's Untersuchungen glaubten wir den Schluss

1) Compt. rend. XXVII, 318. — Ausführlicher im Revue scientif. III, 1 p. 97.

ziehen zu müssen, dass die Weinsäure beim Erhitzen zuerst in eine Säure übergehe, welche Tartralsäure genannt worden ist, und welche als eine Verbindung von 3 Atomen wasserhaltiger Weinsäure und 1 Atom wasserfreier Weinsäure angesehen werden konnte, und dass, wenn man die Erhitzung noch länger fortsetzt, sich eine zweite Säure bilde, welche Tartrelsäure genannt worden ist, und welche als eine Verbindung von gleichen Atomen wasserhaltiger und wasserfreier Weinsäure betrachtet wurde. Durch noch länger fortgesetztes Erhitzen sollte nur wasserfreie Weinsäure gebildet werden.

Laurent und Gerhardt geben nun an, dass die Weinsäure, wenn man sie vorher sehr wohl bei + 100° trocknet und darauf bis zum Schmelzen bei + 170° — 180° erhitzt, so wenig an Gewicht verliert, dass dieser Verlust nicht als wesentlich angesehen werden kann. Sie fanden diesen Verlust nicht grösser als 0,2 Procent, während er nach Fremy 3 Procent hätte betragen müssen. Die so geschmolzene Säure besitzt nun aber nicht mehr die Eigenschaften der ursprünglichen Säure, und sie nennen sie daher *Metaweinsäure*. Sie ist gummiähnlich, durchsichtig und sehr zerfliesslich. Mit Kali und mit Ammoniumoxyd bildet sie saure Salze, welche eine andere Krystallform haben, und weit leichter löslich sind, als die entsprechenden zweifach-weinsauren Salze. Sie fällt nicht Kalksalze, und sättigt man sie mit Ammoniak, so fällt sie dieselben erst nach einiger Zeit aus einer concentrirten Lösung, aber der Niederschlag löst sich in vielem Wasser wieder auf, und das Salz selbst hat eine andere Krystallform wie der weinsaure Kalk. War die Erhitzung längere Zeit fortgesetzt worden, als nur zum Schmelzen der Wein-

Metaweinsäure.

säure erforderlich ist, so findet sich in dem Rückstande eine andere Säure, die ehemalige Metaweinsäure, welche Laurent und Gerhardt *Isoweinsäure* nennen.

Isoweinsäure.

Zweifach-metaweinsaures Ammoniumoxyd wird erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von Metaweinsäure mit einer unzureichenden Quantität Ammoniak versetzt, wobei sich das saure Salz in Gestalt von spindelförmig vereinigten Nadeln niederschlägt, die sich unter einem Mikroscope sehr deutlich von denen des entsprechenden sauren weinsauren Salzes unterscheiden, ungeachtet sie dieselbe Zusammensetzung haben, nämlich der Formel $\dot{A}mC^4H^2O^5 + \dot{H}C^4H^2O^5$ entsprechend. Es muss zuerst mit Spiritushaltigem Wasser und darauf mit Alkohol gewaschen werden. In Wasser ist es weit leichter löslich als das weinsaure Salz. Durch Auflösen in warmem Wasser kann dieses Salz umkrystallisirt werden, aber durch siedendes Wasser wird es in weinsaures Salz verwandelt. Es ist vollständig analysirt worden. Wird die Metaweinsäure vollständig mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man nach dem Verdunsten leicht ein weinsaures Salz.

Zweifach-metaweinsaures Kali ist dem sauren weinsauren Kali sowohl in Betreff der Reactionen als auch der Zusammensetzung vollkommen ähnlich. Es wurde auf den Gehalt an Kali analysirt.

Neutrale metaweinsaure Kalkerde bildet zuweilen unregelmässige linsenförmige Körner und zuweilen kleine Prismen, während das weinsaure Salz in Octaedern anschiesst. In ihrer Lösung geht sie, besonders in der Wärme, leicht in weinsaures Salz über. Dieses Salz wurde auf den Gehalt an Kalk

und an Wasser analysirt und nach der Formel $\dot{C}aC^4H^2O^5 + 4\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Bei + 160° verliert es 3 Atome Wasser und bei + 160° wird es wasserfrei. Zweifach-metaweinsaures Ammoniumoxyd fällt nicht Kalksalze, wenn sie nicht sehr concentrirt sind, was dagegen durch das zweifach-weinsaure Ammoniumoxyd stattfindet.

Metaweinsaure Baryterde, nach dem Trocknen bei + 160° = $\dot{B}aC^4H^2O^5 + \dot{H}$, schlägt sich in Gestalt von zusammenhängenden Kugeln nieder, wenn man ein Barytsalz durch metaweinsaures Ammoniumoxyd zersetzt. Es wurde auf den Gehalt an Baryt analysirt.

Wird Weinsäure bis zum Schmelzen erhitzt und dann längere Zeit in dieser Temperatur unterhalten, so bleibt ein Gemenge von Metaweinsäure und *Isoweinsäure* zurück. Fremy's tartralsaure Kalkerde soll nichts anderes seyn, als ein unreines Salz von der letzteren Säure. Am reinsten wird jedoch die *isoweinsaure Kalkerde* erhalten, wenn man Isotartridsäure (welche gleich nachher angeführt werden wird) in Wasser auflöst, in der Kälte mit Ammoniak sättigt, und dann eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kalk hinzufügt. Dadurch entsteht kein Niederschlag, aber wenn man dann Alkohol tropfenweise und unter Umrühren zusetzt, so schlägt sich ein dickes farbloses Oel nieder, welches, wenn man es nach dem Auswaschen mit Alkohol unter diesem umrührt, bald eine krystallinisch aussehende Textur annimmt, und welches ein Kalksalz ist, welches nach dem Trocknen bei + 160° analysirt und dabei nach der Formel $\dot{C}a\dot{H}C^8H^4O^{10}$ zusammengesetzt gefunden wurde. Dieses Salz erleidet in seiner Lösung in Wasser sehr

bald, besonders in der Wärme, eine solche Umsetzung, dass es sich in metaweinsaure Kalkerde und in freie Metaweinsäure theilt. Die Lösung des Salzes reagirt in der Kälte ganz neutral aber beim Erwärmen bekommt sie eine saure Reaction. Nach der Formel für das Kalksalz so wie denen für die anderen Salze scheint es, dass diese eben so, wie die entsprechenden sauren weinsauren Salze, zusammengesetzt sind, weshalb Laurent und Gerhardt der Ansicht sind, dass darin eine mit der Weinsäure isomerische Säure vorhanden sey. Ich für mein Theil möchte glauben, dass die in den Salzen vorhandene Säure eine Weinsäure ist, die sich mit 1 Atom wasserfreier Weinsäure gepaart hat, und dass weder das Kalksalz noch die anderen Salze bei einer hinreichend hohen Temperatur getrocknet worden sind, um das darin enthaltene Atom Krystallwasser auszutreiben. Aber es war ihrer Theorie entgegen, dieses Wasseratom wegtrocknen zu können. Dass die Lösung des Kalksalzes beim Erwärmen sauer wird, rührt meiner Ansicht nach davon her, dass sich die als Paarling fungirende wasserfreie Weinsäure von der wasserhaltigen trennt und ebenfalls wasserhaltig wird.

Isoweinsaures Kali schlägt sich in Gestalt eines Oels nieder, wenn man Isotartridsäure kalt in Kali tropft, welches in Alkohol aufgelöst worden ist, wobei selbst ein Ueberschuss von Kali vorhanden seyn kann. Es ist zerfliesslich und dem Ammoniumoxydsalz analog zusammengesetzt. Setzt man eine Lösung von dem letzteren zu einem aufgelösten Kupfersalze, so entsteht erst dann ein Niederschlag, wenn man nachher Alkohol hinzufügt. Der Niederschlag ist ein klebriges grünes Salz und dieses dem angeführten Kalksalze analog zusammengesetzt. In den

Salzen von Kali und von Kupferoxyd ist der Gehalt an Base bestimmt worden.

Die Weinsäure verliert, wenn man sie so lange erhitzt, als sie noch Wasser abgiebt, 12 Procent an Gewicht, also doppelt so viel, wie Fremy angegeben hat. Der dadurch gebildete Körper hat dieselbe Zusammensetzung, wie wasserfreie Weinsäure, und Laurent und Gerhard nennen sie *Isotartridsäure.* Diese Säure bildet leicht Salze, wenn man ihre Lösung zu einer concentrirten Lösung von einem essigsauren Salz setzt. Die dann sich niederschlagenden Salze sind nach der allgemeinen Formel $\dot{r}C^8H^3O^6$ zusammengesetzt. Isotartridsäure.

Unläugbar würde es von Interesse gewesen seyn, wenn die Salze der Isoweinsäure und besonders die der Isotartridsäure genauer untersucht worden wären. Bestätigen sich die oben angeführten Formeln für die isotartridsauren Salze, so weisen sie deutlich aus, dass die beim Erhitzen erhaltene sogenannte wasserfreie Weinsäure, ungeachtet sie eine damit analoge Zusammensetzung hat, doch nicht eine solche ist, sondern dass sie in der That eine Weinsäure seyn muss, die sich mit einem Körper $= C^4HO^4$ gepaart hat, für welchen letzteren man wohl eine Menge von Fragen aufwerfen könnte, die aber sämmtlich doch noch nicht von einer solchen Art sind, dass man sagen könnte, die eine sey entscheidender zu beantworten, wie die andere.

In Betreff der Tartraminsäure hat Laurent [1]) einige unbedeutende Umstände mitgetheilt, die ich hier nicht anführen zu müssen betrachte. Tartraminsäure.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 116.

Essigsaures Eisenoxyd.

Wittstein[1]) hat einige Versuche über die Ursache angestellt, weshalb *essigsaures Eisenoxyd*, wenn man die Lösung desselben längere Zeit aufbewahrt, einen gallertartigen Niederschlag absetzt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass dieser Niederschlag von einem sehr basischen Salze ausgemacht wird, dass aber die Zusammensetzung dieses basischen Eisensalzes keine constante ist, und dass der Gehalt an Säure um so grösser ist, je grösser der Gehalt an Säure in der Flüssigkeit von Anfang an war. Die Ursache dieser Ausfällung konnte nicht erforscht werden, sondern er bemerkt nur, dass die Bildung derselben durch eine Oxydulbildung begünstigt wird, z. B. wenn das essigsaure Eisenoxyd der Einwirkung des Lichts ausgesetzt wird. Inzwischen fügt er die Beobachtung hinzu, dass sich der gallertartige Niederschlag auch gebildet habe, selbst wenn weder in dem Niederschlage noch in der Lösung Eisenoxydul hätte entdeckt werden können.

Milchsaures Wismuthoxyd.

Engelhardt[2]) hat *milchsaures Wismuthoxyd* dargestellt und analysirt. Behandelt man kohlensaures Wismuthoxyd oder Wismuthoxydhydrat mit einer Lösung von Milchsäure, so löst sich wenig von dem Oxyd darin auf; inzwischen werden doch kleine prismatische Krystalle erhalten, wenn man die sehr saure Lösung verdunstet und aus dem Rückstande die überschüssige Säure zuerst mit Alkohol und darauf mit Aether auszieht. Am besten bekommt man dieses Salz, wenn man eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in eine concentrirte Lösung von milchsaurem Natron tropft, mit der Vorsicht, dass

1) Buchn. Repert. I, 289.
2) Ann. der Ch. und Pharm. LXV, 367.

das letztere Salz im geringen Ueberschuss bleibt. Der dadurch dann sich abscheidende krystallinische Teig wird in wenig Wasser aufgelöst (womit er eine klare Flüssigkeit bildet) und die Lösung ruhig stehen gelassen, wobei sie das milchsaure Wismuthoxyd in krystallinischen Krusten absetzt. Aus der Mutterlauge wird noch mehr von demselben Salz erhalten, wenn man sie mit ein wenig Spiritus vermischt. Das erhaltene Salz ist nach der Formel $2(\ddot{\bar{B}}i + 3C^6H^5O^5) + \ddot{\bar{B}}i$ zusammengesetzt. Fällt man milchsaures Natron mit salpetersaurem Wismuthoxyd in der Wärme anstatt im Sieden, so bildet sich ein noch basischeres Salz $= 3(\ddot{\bar{B}}i + C^6H^5O^5) + 2\ddot{\bar{B}}i$.

Das milchsaure Wismuthoxyd löst sich nur höchst unbedeutend in kaltem Wasser auf. Von siedendem Wasser wird dagegen dieses Salz bedeutend aufgelöst und die erhaltene Lösung setzt beim Erkalten keine Krystalle ab. Inzwischen wird die so in der Wärme gebildete Lösung gefällt, wenn man sie mit vielem Wasser verdünnt. Ein basischeres Salz scheint dabei nicht gebildet zu werden.

Lactaminsäure. Laurent[1]) hat angegeben, dass lactaminsaures Ammoniumoxyd gebildet zu werden scheine, wenn man gasförmiges Ammoniak in ein Gemisch von Lactid und Alkohol einleitet.

Igasursäure. Marsson[2]) hat einige Versuche mit der Säure in den Brechnüssen angestellt, welche Pelletier und Caventou für eine eigenthümliche Säure hielten und welche sie *Igasursäure* nannten, die wir aber nach späteren Versuchen von Corriol als identisch mit Milchsäure betrachteten. Da jedoch Pelletier

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 117.
2) Annal. der Pharm. LV, 295.

und Caventou diese Säure sowohl dadurch erhielten, dass sie die nach der Ausfällung von Strychnin und Brucin mit Talkerde übrig bleibende Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd ausfällten, als auch dadurch, dass sie den Talkerde-Niederschlag mit Alkohol auszogen, um in diesem die angeführten Basen aufzulösen, den Rückstand in Wasser lösten und diese Lösung mit essigsaurem Bleioxyd fällten, so konnte man daraus den Schluss ziehen, dass ihre Igasursäure keineswegs identisch mit Milchsäure seyn könne, weil diese Säure mit Bleioxyd ein lösliches Salz bildet. Marsson zersetzte den Blei-Niederschlag durch Schwefelwasserstoff und stellte mit der dadurch freigemachten Säure mehrere Reactions-Prüfungen an, und er fand dabei, dass diese Säure zwar nicht für sich krystallisirt erhalten werden konnte, dass aber auch nicht die Salze derselben von Kalkerde, Barylerde und Ammoniumoxyd krystallisiren. Das Barytsalz enthielt jedoch nach dem Trocknen bei + 100° nahe zu dieselbe Quantität Baryt, wie der wasserfreie milchsaure Baryt. Er konnte damit ferner auch mit Zinkoxyd nicht die krystallisirende Verbindung hervorbringen, welche das milchsaure Zinkoxyd so deutlich characterisirt. Aus diesen Versuchen scheint nun zu folgen, dass die Igasursäure bis auf Weiteres in der Wissenschaft wieder aufgenommen werden mag, aber als eine Säure, die noch einer genaueren Prüfung bedarf.

Buttersaures Kupferoxyd.

Lies[1]) hat das buttersaure Kupferoxyd analysirt, hauptsächlich in der Absicht, um den Wassergehalt darin zu erforschen, und er hat es nach der Formel $\dot{Cu}C^8H^7O^3 + \dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Lies

1) Compt. rend. XXVII, 321.

rechnet nach anderen Atomgewichten für die Elemente, und er repräsentirt das Salz mit der Formel $C^4H^7CuO^2 + \frac{1}{2}\dot{H}$, und er findet in der Verwandtschaft dieses Salzes mit dem essigsauren Kupferoxyd, für welches er nach seinen Ansichten die Formel $C^2H^3CuO^2 + \frac{1}{2}\dot{H}$ aufstellt, eine besondere Aufklärung, weil dieses das erste constatirte Beispiel von Isomorphismus von zwei, nach den Gerhardt'schen Ansichten homologen Salzen wäre, welche einerlei Quantität Krystallisationswasser enthalten. Mögen sich nun Andere eben so damit zufrieden gestellt finden!

Kakodyl der Buttersäure.

Durch Destillation von gleichen Theilen buttersaurem Kali und arseniger Säure hat Wöhler[1]) ein Destillat bekommen, welches sich in 2 Theile trennte: in einen farblosen und schweren und in einen anderen oben darauf schwimmenden, welcher von metallischem Arsenik schwarz war. Beide wurden zusammen mit Wasser und Talkerde geschüttelt und dann aufs Neue destillirt, wobei mit dem Wasser ein farbloser, schwerer Körper überging, der in der Luft eine dunklere Farbe annahm, einen dem Kakodyl ähnlichen Geruch besass, und mit weisser Flamme und dem Geruch nach Arsenik verbrannte, sich aber nicht von selbst in der Luft entzündete. Beim Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure nahm er einen eigenthümlichen Geruch an, welcher Nase und Augen reizte.

Die wasserhaltige Flüssigkeit, welche mit dem eben angeführten Körper überdestillirt war, und welche davon viel aufgelöst enthielt, gab mit Quecksilberchlorid einen dicken weissen Niederschlag, während der dem Kakodyl ähnliche Geruch verschwand und

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII, 127.

die Flüssigkeit einen mehr aromatischen Geruch bekam. Wöhler lässt es unentschieden, ob der auf diese Weise dargestellte Körper mit dem bereits bekannten Kakodyl identisch ist, oder ob sich hier eine denselben analoge neue arsenikhaltige Verbindung auf Kosten der Elemente von Buttersäure gebildet habe.

Phtalaminsäure. Laurent[2]) hat die Phtalinsäure (Berzelius' Naphtalinsäure) in warmem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt. Beim Erkalten schied sich dann ein krystallisirendes Salz daraus ab, welches sehr leicht löslich in Wasser war und sich als phtalaminsaures Ammoniumoxyd $= AdC^8H^4O^2 + \dot{A}mC^8H^4O^3$ herausstellte.

Wird eine siedende Lösung dieses Ammoniumoxydsalzes in Alkohol mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, aber nach einigen Stunden bilden sich kleine nadelförmige Krystalle in der Flüssigkeit, welche durch Wiederauflösen in siedendem Wasser zersetzt werden, so dass sich darauf glänzende Blätter von einem anderen Salze abscheiden, welche 40,2 Procent Silber enthalten. Setzt man dagegen salpetersaures Silberoxyd zu einer siedenden Lösung von Phtalamid in Alkohol, so entsteht nicht eher ein Niederschlag, als bis man noch Ammoniak hinzufügt, wodurch dann zuweilen eine pulverige und zuweilen eine blattartige Krystallisation erhalten wird. Nach blossen Bestimmungen des Silbergehalts in allen diesen Abscheidungen hat Laurent geglaubt, ganz neue Zusammensetzungsformeln für sie aufstellen zu können, die ich jedoch nicht anführen will, da sie wenigstens gegenwärtig auf wenig sicheren Principien ruhen.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 117.

Ricker und Reinsch[1]) haben eine in der Moschuswurzel vorkommende Säure untersucht, welcher Reinsch vor einigen Jahren den Namen *Sumbulolsäure* gegeben hatte. Durch Prüfung des Schmelzpunkts, der Siedetemperatur und der procentischen Zusammensetzung haben sie nun gefunden, dass sie mit der Angelicasäure = $\dot{H}$ + $C^{10}H^{7}O^{3}$ identisch ist. Angelicasäure. Sumbulolsäure.

Ueber eine andere, ebenfalls in der Moschuswurzel vorkommende Säure, welche sie *Sumbulamsäure* nennen, bemerken sie nur, dass sie sich bei zwei damit ausgeführten und unter sich übereinstimmenden Analysen mit der Cholsäure gleich zusammengesetzt herausgestellt habe. Hier hätte es jedoch von Interesse seyn können, wenn sie die erhaltenen procentischen Zahlen mitgetheilt hätten, was aber nicht geschehen ist. Sumbulamsäure, Cholsäure.

Blumenau[2]) hat einige Versuche mit einer Säure angestellt, welche er durch Behandlung des Camphers mit überschüssiger Salpetersäure, Verdunsten der Lösung bis zur Trockne und Erhitzen der trocknen Masse bis zum Schmelzen dargestellt hatte. Durch weiteres Behandeln der Masse mit siedendem Wasser, womit im Anfange eine trübe und nachher klare Lösung erhalten wurde, bekam er eine krystallisirende Säure und eine nicht krystallisirende Mutterlauge. Mit der krystallisirenden Säure hat er nun seine Reactions-Prüfungen angestellt, und er zieht daraus den Schluss, dass er mit einer neuen, noch nicht studirten Säure operirt habe. Diese Ansicht kann wohl möglich seyn; aber wenn wir die Angaben nach älteren Untersuchungen über diese Camphersäure prü- Geschmolzene Camphersäure.

---

1) Jahrb. für prakt. Pharm. XVI, 12.

2) Ann. der Chemie und Pharm. LXVII, 119.

fen, so finden wir, dass auch sie unter sich sehr abweichend sind. Man hat in Folge dessen sich schon einmal berechtigt geglaubt, daraus den Schluss ziehen zu können, dass sich die Camphorsäure in verschiedenen Verhältnissen mit Campher vereinigen könne. Mit diesem Schluss mag es sich nun verhalten, wie es will, so möchte es sich doch wohl der Mühe lohnen, wenn Jemand gründlich das Sach-Verhältniss untersuchen wollte, und ob nicht durch Einwirkung der Salpetersäure auf Campher unter ungleichen Umständen verschiedene und in ihren characteristischen Verhältnissen ungleiche Säuren gebildet werden können.

Valeriansäures Zinkoxyd.

Das *valeriansaure Zinkoxyd*, welches wasserfrei erhalten wird, sowohl wenn man die Lösung desselben verdunstet, als auch wenn man schwefelsaures Zinkoxyd mit valeriansaurem Natron ausfällt, kann nach Wittstein[1]) mit Wasser verbunden und nach der Formel $\dot{Z}nC^{10}H^{9}O^{3} + 12\dot{H}$ zusammengesetzt erhalten werden, wenn man kohlensaures Zinkoxyd mit Wasser zu einem Brei anrührt und die erforderliche Quantität Valeriansäure hinzusetzt, worauf sich dann das wasserhaltige Salz so beschaffen bildet, dass es im Ansehen nicht von dem wasserfreien unterschieden werden kann. Das gebildete wasserhaltige Salz kann dann bis zu + 50° erhitzt werden, ohne dass es das Wasser abgiebt, aber bei + 100° geht es daraus fort. Dieses Salz löst sich in 44 Theilen kaltem Wasser, und diese Lösung trübt sich beim Erhitzen, worauf sie sich beim Erkalten wieder klärt.

Wittstein giebt ferner an, dass sich das wasserfreie Zinksalz in 90 Theilen Wasser auflöse, und

1) Buchn. Repert. I, 189.

dass diese Lösung ein basisches Salz absetzt, wenn man sie lange Zeit kocht.

Cahours[1]) hat Benzoenitryl in Alkohol, der mit ein wenig Ammoniak versetzt worden war, aufgelöst und in diese Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit bekam dabei eine gelbbraune Farbe. Wurde sie dann eingekocht und darauf mit $\frac{1}{4}$ ihres Volums Wasser vermischt, so schied sich ein gelbes flockiges Pulver in Menge daraus ab, welches in siedendem Wasser löslich war und beim Erkalten daraus wieder in schwefelgelben, langen, glänzenden Nadeln anschoss. Wurde es mit Quecksilberoxyd behandelt, so schied sich Schwefelquecksilber ab, während Wasser und Benzoenitryl regenerirt wurden. Beim Behandeln mit Schwefelkalium wurde es zersetzt und dabei wurden Schwefelkalium und Cyankalium (und was sonst noch?) gebildet. Die gefundene Zusammensetzung stimmte mit der Formel $C^{14}H^{7}NS^{2}$ überein, wie die folgende Uebersicht ausweist: Benzoenitryl, Einwirkung von Schwefelwasserstoff darauf.

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	61,22	61,30
H^{7}	5,13	5,11
N	10,34	10,22
S^{2}	23,51	23,37

Ist diese Verbindung nun als ein Sulfobenzamid $= C^{14}H^{5}S^{2} + NH^{2}$ zu betrachten, d. h. als ein Benzamid, worin der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt worden ist, welcher Ansicht Cahours den Vorzug zu geben scheint, oder als das Cyanür von einem Sulfuret von $C^{12}H^{7}$, d. h. als $C^{12}H^{7}S^{2}Cy$, oder endlich als ein mit Schwefelwasserstoff gepaartes Cyanphenyl $= C^{12}H^{5}Cy + 2HS$? Das Verhalten

1) Compt. rend. XXVII, 239.

gegen Quecksilberoxyd scheint mir für die letztere Ansicht zu sprechen.

Bei dieser Gelegenheit weist Cahours auf gewisse verschiedene Verhältnisse hin, welche Schwefelwasserstoff hervorbringt, wenn man ihn auf Stickstoff-haltige Körper einwirken lässt, z. B. 1. auf Indigblau und Alloxan, wobei der Schwefel ausgefällt und der Wasserstoff gebunden wird. 2. Wo der Schwefel ausgeschieden, der Wasserstoff aber gebunden wird und als Wasser austritt. 3. Wo Wasser gebildet wird, ein Theil des Stickstoffs Ammoniumsulfhydrat bildet und Schwefel-haltige Alkalien wieder gebildet werden, wie beim Thialdin. 4. Wo aller Stickstoff Ammonium bildet, während neutrale Schwefel-haltige Körper entstehen, wie dieses bei den sogenannten Hydramiden der Fall ist. 5. Wo der Schwefelwasserstoff gänzlich gebunden wird und amidartige Verbindungen gebildet werden, wie dieses bei den Nitrylen geschieht. — Natürlicherweise bekommen diese Phänomene ganz andere Bedeutungen, wenn man sie von ganz anderen theoretischen Ausgangspunkten ansieht.

Valeriansaures Wismuthoxyd.

Wittstein[1]) bereitet valeriansaures Wismuthoxyd dadurch, dass er 4 Theile basisches salpetersaures Wismuthoxyd in Salpetersäure auflöst, dann 1 Theil Valeriansäure hinzusetzt und nun so lange kohlensaures Natron zufügt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Dabei schlägt sich das valeriansaure Wismuthoxyd als ein weisses leichtes Pulver nieder, welches sich nach dem Trocknen bei + 50° nach der Formel $3\dddot{B}i + 2C^{10}H^{9}O^{3} + 4\dot{H}$ zu-

1) Buchn. Repert. I, 37.

sammengesetzt herausstellte, und daher also ein basisches Salz ist.

Dessaignes und Chautard[1]) haben das *Valeramid* dargestellt, indem sie valeriansaures Aethyloxyd mit der 7 bis 8fachen Volummenge concentrirten Ammoniaks 4 Monate lang in der Sommer-Temperatur behandelten und das Gemisch öfter umschüttelten. Dabei verschwindet der Aether allmälig und man erhält dann nach dem Verdunsten der Flüssigkeit in höchst gelinder Temperatur grosse glänzende Krystalle von Valeramid. Das Valeramid löst sich leicht in Wasser, schmilzt bei + 100° und fängt bei dieser Temperatur an sich zu leichten Schuppen zu sublimiren. Mit Kali entwickelt es erst im Sieden Ammoniak. Nach einer Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff hat es sich als eine Verbindung von $C^{10}H^{9}O^{2} + NH^{2}$ herausgestellt. Valeramid.

Wittstein[2]) hat einige Untersuchungen über das Verhalten der Gallussäure zu den Oxyden des Eisens angestellt. Er konnte dabei keine constante Verbindungen zwischen Säure und Base darstellen, sondern ihre Zusammensetzung variirte sehr bedeutend je nach ihrer verschiedenen Bereitungsweise. Abweichend von der Gerbsäure giebt die Gallussäure keine Verbindungen mit nur Eisenoxyd, aber wohl mit Eisenoxydul. Auch wenn man ein Eisenoxydsalz zur Bereitung anwendet, so wird doch wenigstens ein grosser Theil von dem Oxyd zu Oxydul reducirt und ein gallussaures Eisenoxydoxydul-Salz gebildet. Das gallussaure Eisen löst sich leicht in Essigsäure, in kohlensaurem und kaustischem Kali, so wie auch in Am- Gallussaures Eisen.

1) Journ. de Pharm. et de Chem. XIII, 244.
2) Buchn. Repert. II, 200.

moniak, wodurch es sich von den Verbindungen der Gerbsäure unterscheidet, denen es sonst im Ansehen ähnlich ist.

Galläpfelgerbsäure.

Mulder[1]) hat weitere Beiträge für die genauere Kenntniss der Gerbsäure aus Galläpfeln geliefert und er hat dabei zugleich mehrere von den Metamorphosen-Producten derselben berührt.

Aus Liebig's Untersuchungen wissen wir, dass die Galläpfelgerbsäure, wenn man sie mit Schwefelsäure behandelt, sich in Gallussäure umsetzt, dass aber dabei im Sieden zugleich ein dunkelgefärbter Körper gebildet wird, und zwar in um so grösserer Quantität, je nach dem die Temperatur bei der Einwirkung der Schwefelsäure höher gewesen war, während dagegen mehr Gallussäure gebildet wird, wenn die Einwirkung in niedrigerer Temperatur stattfand. Mulder hat gefunden, dass diese Umsetzung am besten stattfindet, wenn man Salzsäure beim Abschluss der Luft darauf bei + 100° einwirken lässt. Hat man dazu reine Gerbsäure angewandt, so bildet sich dabei nur wenig von dem braungefärbten Körper, so dass nach beendigter Einwirkung die Salzsäure abgedunstet und als Rückstand fast reine Gallussäure erhalten werden kann.

Die Galläpfelgerbsäure verliert nur schwierig ihr hygroscopisches Wasser und sie muss bis zu + 120° erhitzt werden, ehe sie ein constantes Gewicht bekommt. Wurde die so getrocknete Säure mit Wasser und Bleioxyd vermischt und das Gemenge bei derselben Temperatur wieder eingetrocknet, so zeigte sich bei 3 Versuchen ein Verlust von 2,98, 3,04 und 2,93 Procent Wasser, entsprechend einem Wasserge-

---

1) Buchn. Repert. I, 311, II, 38.

halt, wie ihn die Formel $C^{28}H^{9}O^{17} + \dot{H}$ ausdrückt, welche er demnach als den Ausdruck der Zusammensetzung dieser Säure betrachtet.

Leitet man trocknes Ammoniakgas über trockne Galläpfelgerbsäure so erhält man eine farblose Verbindung, und die Vermehrung des Gewichts dabei ist so gross, dass 1 Atom $C^{28}H^{9}O^{17} + \dot{H}$ dabei 4 Atome NH^{3} aufnimmt. Bei + 100° gehen jedoch aus der Verbindung 3 Atome NH^{3} und 1 Atom $\dot{H}$ weg, so dass der Rückstand von einem Körper ausgemacht wird, welchen Mulder als das Ammoniumoxydsalz von einer neuen Säure betrachtet, zusammengesetzt nach der Formel $C^{28}H^{8}O^{15} + 2\dot{N}H^{4}$. Wird jener Körper bis zu + 120° erhitzt, so vermindert sich das Gewicht noch weiter, aber er bekommt dabei eine braune Farbe, und Mulder repräsentirt das dann gebildete Product mit der Formel $C^{28}H^{9}O^{16} + \dot{N}H^{4}$.

Von der freien Galläpfelgerbsäure hat Mulder 5 Analysen ausgeführt und er hat dabei erhalten:

	Gefunden					Berechnet
C^{28}	52,0	52,2	51,6	51,9	51,8	52,2
H^{10}	3,9	3,9	3,6	3,7	3,6	3,1
O^{18}	44,1	43,9	44,8	41,4	44,6	44,7.

Er erinnert jedoch daran, dass die Analysen der freien Säure niemals ein zuverlässiges Resultat liefern können, wegen der Schwierigkeit, eine völlig Gallussäure-freie Galläpfelgerbsäure darzustellen, weshalb die dadurch verunreinigte Säure stets einen zu niedrigen Gehalt an Kohlenstoff und einen zu grossen Gehalt an Wasserstoff geben müsse, während dagegen die Verbindung der Gallussäure-haltigen Galläpfelgerbsäure mit Bleioxyd einen zu grossen Gehalt

an Kohlenstoff und einen zu niedrigen Gehalt an Wasserstoff geben muss.

Nachdem Mulder auf verschiedene Weise eine Reihe von Verbindungen der Galläpfelgerbsäure mit Bleioxyd dargestellt und analysirt hatte mit Resultaten, welche er durch die Formeln 2Gt + 3Ṗb, Gt + 2Ṗb, Gt + 3Ṗb, Gt + 4Ṗb und Gt + 5Ṗb repräsentirt, worin Gt die Gerbsäure = $C^{28}H^{9}O^{17}$ bedeutet, nimmt er von 13 Analysen der verschiedenen dieser Verbindungen von Bleioxyd mit Galläpfelgerbsäure das Mittel, welches gefunden und berechnet aus der folgenden Uebersicht zu ersehen ist:

	Gefunden	Berechnet
C^{28}	53,3	53,7
H^{9}	2,9	2,9
O^{17}	43,8	43,4,

und er betrachtet dieses Mittel als den wahrscheinlichsten Ausdruck des gefundenen Resultats. Bei diesen Analysen variirte jedoch der Gehalt an Kohlenstoff auf eine solche Weise, dass das Maximum 54,4 und das Minimum 52,8 Procent betrug.

Analysen der Verbindung der Galläpfelgerbsäure mit Leim, welche nach Mulder = $C^{36}H^{27}N^{4}O^{12}$ + 0,15S̈ (Leim) + $2C^{28}H^{10}O^{18}$ (Gerbsäure) ist, schliessen seine Abhandlung.

Das einzige Resultat, welches nach meiner Auffassung aus dieser Untersuchung von Mulder gezogen werden kann, besteht darin, dass wider die Annahme der Formel, welche wir bisher als den Ausdruck der Zusammensetzung von der Galläpfelgerbsäure betrachtet haben, starke Einwendungen gemacht werden können. Inzwischen möchte ich auch glauben, dass man eben so wenig der Formel von

Mulder vertrauen dürfe und könne, als der von irgend einem Andern, sondern dass es für die Gegenwart weit besser sey einzugestehen, dass wir in Betreff dieses Punkts noch in Unkunde schweben, als glauben zu wollen, in Besitz einer Kenntniss zu seyn, welche auf nicht sicheren Principien ruht. Das Studium der Metamorphosen der Galläpfelgerbsäure wird uns wahrscheinlich in Zukunft einen wahren Begriff von der Natur dieser Säure geben, aber dieser sicher nicht bloss dadurch gewonnen werden, dass man dabei die Verhältnisse dieses so leicht zu verwandelnden Körpers in nur einer einzigen Richtung berücksichtigt. Wie in so vielen anderen Fällen wird uns auch hier wohl die Paarungs-Theorie leiten, so dass wir suchen müssen, den Paarlingen derselben auf die Spur zu kommen. Dass die Gallussäure (welche selbst von einfacheren zusammengesetzten Verbindungen ausgemacht werden mag) einen von diesen Paarlingen ausmacht, möchte ich wohl vermuthen, aber diese Ansicht möge nur als eine blosse Vermuthung angesehen werden. Diese Vermuthung wird jedoch durch den Umstand unterstützt, dass sich die Galläpfelgerbsäure so leicht in Gallussäure umsetzt, so wie auch dadurch, dass diese beiden Säuren beim Erhitzen die Bildung von Gallhuminsäure veranlassen, und dass die Galläpfelgerbsäure (nach Mulder's Formel dafür) im wasserfreien Zustande als eine Verbindung von 4 Atomen wasserfreier Gallussäure mit 5 Atomen Wasser betrachtet werden kann.

Brenzgallussäure.

In Betreff der *Brenzgallussäure* hat Mulder die von Pelouze angegebene procentische Zusammensetzung bestätigt gefunden, er fügt jedoch hinzu, ohne aber seine Ansicht genauer zu begründen, dass die

Formel dafür = $C^8H^4O^4$ sey und nicht = $C^6H^3O^5$, wie wir sie bisher als richtig betrachtet haben.

Gallhuminsäure.

Was die *Gallhuminsäure* anbetrifft, so hat es Mulder wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die Formel $C^{12}H^5O^5 + \dot{H}$, welche Pelouze für diese Säure angegeben hat, nicht richtig ist, sondern dass sie, bereitet sowohl durch Erhitzen der Galläpfelgerbsäure, bis sich keine Brenzgallussäure mehr daraus sublimirt, als auch durch Fällung derselben aus ihrer Auflösung in Kali mit Salzsäure, eine andere Zusammensetzung habe. Diese Angabe hat er auch durch eine Analyse der Gallhuminsäure bestätigt, welche auf die Weise bereitet worden war, dass er Gallussäure bis zu + 250° erhitzte, den Rückstand in Kali auflöste und durch Salzsäure wieder ausfällte. Die dabei erhaltene Gallhuminsäure fand er nämlich nach der Formel $C^{40}H^{10}O^{14}$ zusammengesetzt und also wasserfrei. Die gefundenen und berechneten Resultate waren nämlich:

	Gefunden		Berechnet
C^{40}	66,8	66,7	66,3
H^{10}	2,6	2,8	2,8
O^{14}	30,6	30,5	30,9.

Caffeegerbsäure.

Rochleder[1]) hat Caffeebohnen mit 40 procentigem Spiritus ausgezogen, die warme Lösung mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol ausgefällt, den Niederschlag mit Spiritus ausgewaschen, dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die von Schwefelblei abfiltrirte Lösung von Neuem mit einer Lösung von Bleizucker in Spiritus gefällt, und den jetzt entstandenen Niederschlag zusammengesetzt gefunden aus:

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 35.

	Gefunden	Berechnet
C^{42}	25,00	25,16
H^{24}	2,25	2,39
O^{21}	16,89	16,76
$\dot{P}b^{5}$	55,87	55,69.

Als er sich dann eine neue Quantität davon auf ähnliche Weise bereitete, aber nach der Zersetzung des ersten Blei-Niederschlags die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrup-Consistenz verdunstete, dann wasserfreien Alkohol hinzusetzte, das dadurch Abgeschiedene abfiltrirte, die Flüssigkeit verdunstete, den Rückstand wieder in Wasser auflöste, die nun etwas trübe Lösung mit einigen Tropfen Bleizucker versetzte, das dadurch Ausgefällte abfiltrirte, und die Flüssigkeit darauf im Sieden mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Wasser niederschlug, so erhielt er einen Niederschlag, welcher gleichwie der erstere bei + 100° getrocknet und dann analysirt wurde, wobei er sich zusammengesetzt zeigte aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{42}	28,32	23,30
H^{24}	2,58	2,69
O^{21}	19,01	18,90
$\dot{P}b^{4}$	50,09	50,11.

Aus diesen Analysen des so erhaltenen elektronegativen Bestandtheils im Caffee, welchen er *Caffeegerbsäure* nennt, zieht er nun den Schluss, dass die Formel für dieselbe = $C^{14}H^{8}O^{7}$ sey, d. h., eben dieselbe, wie für die Säure, welche Payen *Acide chloroginique* genannt hat, über welche jedoch der Zweifel stattfindet, ob sie nicht mit Pfaff's Caffeesäure identisch ist. Inzwischen glaubt er hierdurch dargelegt zu haben, dass die Formel für die Caffeesäure = $C^{14}H^{8}O^{7}$ sey, und dass sich 3 Atome von der so

repräsentirten Säure mit sowohl 4 als auch mit 5 Atomen Bleioxyd vereinigen könnten. Wahrscheinlich werden jedoch in Zukunft darin Berichtigungen gemacht werden müssen. Im Uebrigen bemerkt Rochleder, dass diese Zusammensetzung sehr nahe mit der Formel für die Catechusäure, welche = $C^{14}H^{7}O^{7}$ ist, übereinstimme.

Gerbsäure in Paraguay-Thee.

Rochleder[1]) hat ferner die im Paraguay-Thee vorkommende Säure zum Gegenstande einiger Versuche gemacht, und er hat sie dabei eben so wie die Caffeegerbsäure zusammengesetzt gefunden. Bei der Darstellung ihres Bleisalzes bekam er jedoch keine von den vorhin angeführten Verbindungen, sondern ein Salz, welches nach der Formel $\dot{P}b^{2}C^{14}H^{8}O^{7}$ zusammengesetzt war.

Benzoesäure mit Chlor.

St. Evre[2]) hat verschiedene Zersetzungsprodukte von der Benzoesäure untersucht, worüber ich im nächsten Jahresberichte Bericht erstatten werde, da die ausführlichere Abhandlung über diese Untersuchung erst in dem darauf folgenden Jahre bekannt gemacht worden ist.

Porrisäure. (Euxanthinsäure).

Laurent[3]) hat für die Porrisäure (Euxanthinsäure) und die Derivate derselben neue Formeln aufgestellt, als Resultate der von ihm darüber angestellten Untersuchungen. Da jedoch diese Formeln noch nicht durch Angabe der Analysen, worauf sie sich gründen, bewiesen worden sind, so will ich hier nur einige wenige Beispiele daraus anführen. Die Porrisäure ist nämlich nach ihm zusammengesetzt aus $C^{10\frac{1}{2}}H^{9}O^{11}$, die Bromporrisäure aus $C^{10\frac{1}{2}}H^{8}BrO^{11}$,

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXVI, 39.
2) Compt. rend. XXVII, 437.
3) das. S. 33.

das Purron aus $C^{10}H^{6}O^{3}$, und das Chlorpurron aus $C^{10}H^{4\frac{1}{2}}Cl^{1\frac{1}{2}}O^{6}$. Ich glaube jedoch hier bemerken zu müssen, dass die gebrochenen Zahlen in diesen Formeln verschwinden, wenn man einfache Atomgewichte annimmt, und wenn man, wie Laurent es thut, das Atomgewicht für den Kohlenstoff = 37,5 setzt.

Säuren in den Pinusarten.

Laurent[1]) hat die in den Harzen der Pinusarten vorkommenden Säuren einer neuen Prüfung unterworfen. Da die Zusammensetzung dieser Säuren mit der Formel $C^{40}H^{30}O^{4}$ repräsentirt wird, und da man gefunden hat, dass sie Verbindungen mit Metalloxyden eingehen, ohne dass sie dabei Wasser abgeben, Verhältnisse, welche nicht mit den Gesetzen übereinstimmen, welche Laurent und Gerhardt als für organische Zusammensetzungen gültig bemerkt zu haben glauben, so war Laurent der Ansicht, dass er eine sichere Aufklärung darüber werde erhalten können, wie es sich damit eigentlich verhalte, nicht durch Analysen einiger Salze von diesen Säuren, sondern dadurch, dass er sie mit Bleioxyd vermischte, das Gemenge mit Aether befeuchtete, und dann den Gewichtsverlust bestimmte, welcher beim Erhitzen des Gemenges bis zum Schmelzen der Säure stattfand. Nachdem er zuerst die Beobachtung gemacht hatte, dass Pimarsäure und Sylvinsäure beim Erhitzen für sich bis zu + 140° nicht mehr als 0,1 bis 0,2 Procent an Gewicht verlieren, dass aber dieser Gewichtsverlust dagegen 2,8 bis 3,4 Procent betrug, wenn das Erhitzen mit Bleioxyd geschah, so zieht er daraus den Schluss, dass diese Säuren nach der Formel $C^{40}H^{29}O^{5} + \dot{H}$ zusammengesetzt seyen, weil der be-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 459.

rechnete Verlust in diesem Falle, welcher 3 Procent beträgt, mit dem gefundenen Verlust übereinstimmt.

Er bemerkt hierbei ferner, dass die von ihm sogenannte Pyromarsäure mit der schon lange bekannten Sylvinsäure identisch sey. Die Pimarsäure ist die natürlich gebildete Säure, welche aus Pinus maritima ausfliesst, denn wenn man den Terpenthin davon zur Verflüchtigung des Terpenthinöls davon erhitzt, so bleibt ein Gemenge von Sylvinsäure und Pimarsäure zurück. Was die amorphe Pimarsäure anbetrifft, so hält er es für wahrscheinlich, dass sie mit der Pininsäure identisch sey. Dabei erinnert er daran, dass die krystallisirte Pimarsäure mit der Zeit in einen amorphen Zustand übergehe, dass aber geschmolzene Pimarsäure dabei keine Veränderung erfahre. Krystallisirte Pimarsäure löst sich in ihrer 10fachen Gewichtsmenge Alkohol, wogegen aber die geschmolzene sich schon in ihrem gleichen Volum davon auflöst. Aber die letztere scheidet sich sehr bald aus der Lösung wieder ab, indem sie darin in den krystallisirten Zustand übergeht.

Nitromarsäure, Azomarsäure. Die früher von ihm so genannte Azomarsäure, welche durch eine längere Einwirkung von Salpetersäure auf Pimarsäure gebildet wird, nennt er jetzt *Nitromarsäure*. Er hat die Analyse derselben wiederholt und dabei die folgenden Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{40}	57,0	56,87
H^{26}	5,9	6,15
N^{2}	7,1	6,60
O^{16}	30,0	30,38,

wonach er dafür die Formel $C^{40}H^{26}N^{2}O^{16}$ aufstellt.

Die analysirte Nitromarsäure war jedoch erhalten worden, indem er die Salpetersäure im Sieden nur

7 bis 8 Minuten lang auf die Pimarsäure hatte einwirken gelassen. Sie war gelb, amorph, harzähnlich und erweichte beim Erwärmen. Ihr Ammoniumoxydsalz war löslich, orangeroth und nach dem Trocknen durchsichtig. Das Bleioxydsalz detonirte schwach beim Erhitzen und wurde bei der Analyse nach der Formel $C^{40}H^{26}N^{2}O^{16} + 2\dot{P}b$ zusammengesetzt gefunden. Laurent nimmt in Folge davon an, dass Untersalpetersäure = $\dddot{N}$ darin enthalten sey und dass die Formel derselben = $C^{40}{H^{26} \atop \dddot{N}^{2}}O^{8}$ geschrieben werden müsse. Mir scheint es, wofern sich diese Zusammensetzung bestätigen sollte, dass sie als eine salpetersaure Verbindung betrachtet werden müsse = $C^{40}H^{28}O^{6} + 2\ddot{\ddot{N}}$, was die Verbindung mit Bleioxyd auch zu bestätigen scheint.

Constitution der Säuren $(CH)^{n}O^{4}$. Gepaarte Oxalsäuren.

Frankland und Kolbe[1]) haben ihre Ansichten über die Betrachtungsweise der organischen Säuren vorgelegt, welche in ihrem Hydratzustande nach der allgemeinen Formel $(CH)^{n}O^{4}$ zusammengesetzt sind, so wie auch der Verbindungen, welche unter dem Namen Nitryle bekannt geworden sind. Da diese Abhandlung ein sehr schöner Beitrag für die theoretische Erklärung der organischen Zusammensetzungen von dem Gesichtspunkte aus ist, welchen Berzelius zuerst und eine Zeitlang fast allein als den alleinig richtigen betrachtete, um in dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft vorwärts zu kommen (ich meine die Idee, nach welcher organische Verbindungen als Paarungen von einfacheren Zusammensetzungen angesehen werden), so kann ich nicht anders, als über ihre Ansichten einen ausführlichen Bericht

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 288.

zu erstatten, und dieses um so viel mehr, da sie es nicht unterlassen haben, die Gültigkeit ihrer Ansichten zum Theil durch Thatsachen zu unterstützen.

Sie gehen dabei von der Ansicht aus, dass diese Säuren Oxalsäuren sind, gepaart mit verschiedenen selbstständigen Kohlenwasserstoffen (Aetherradicalen nach Frankland und Kolbe), und dass die rationellen Ausdrücke für die folgenden Säuren so beschaffen werden müssen, wie sie daneben gestellt sind:

Formylsäure	$= \dot{H} + H\ddot{C}$
Essigsäure	$= \dot{H} + C^2H^5\ddot{C}$
Metacetonsäure	$= \dot{H} + C^4H^5\ddot{C}$
Buttersäure	$= \dot{H} + C^6H^7\ddot{C}$
Valeriansäure	$= \dot{H} + C^8H^9\ddot{C}$
Capronsäure	$= \dot{H} + C^{10}H^{11}\ddot{C}$
Margarinsäure	$= \dot{H} + C^{32}H^{33}\ddot{C}$
Benzoesäure	$= \dot{H} + C^{12}H^5\ddot{C}$

Die Paarlinge in der Essigsäure, Metacetonsäure, Capronsäure, Margarinsäure und Benzoesäure würden demnach nichts anderes seyn, als Methyl, Aethyl, Amyl, Ketyl und das Radical in dem von Laurent sogenannten Phenyloxydhydrat (betrachtet $= C^{12}H^5O + \dot{H}$). Das Zerfallen des formylsauren Ammoniumoxyds beim Erhitzen in Cyanwasserstoffsäure und in Wasser nach der Formel $\dot{N}H^4 + \dot{H}\ddot{C} = HCy + 4\dot{H}$, und die Wiederbildung der Formylsäure durch Einwirkung von Alkalien darauf in Berührung mit Wasser nach der Formel $HCy + 3\dot{H} + \dot{K} = (\dot{K} + \dot{H}\ddot{C}) + NH^3$ schliessen sich dadurch nämlich auf das Genaueste an den Vorgang bei der Bildung des Benzoenitryls aus benzoesaurem Ammoniumoxyd nach

der Formel $\dot{N}H^4 + C^{12}H^5\ddot{C} = C^{12}H^5Cy + 4\dot{H}$, wonach das Benzoenitryl als eine Cyanverbindung von dem Radical Phenyl und die Benzoesäure als eine Phenyloxalsäure betrachtet werden muss — eine Ansicht die wiederum für die Annahme von Radicalen dieselbe Bedeutung hat, wie die verschiedenen Reactions-Verhältnisse, welche nothwendig für die verschiedenen Radicale $C^{14}H^5$ und $C^{12}H^5$ statt finden sollten.

Wider die hier vorgelegte Ansicht, nach welcher die Nitryle als gepaarte Cyanverbindungen betrachtet werden, kann wohl der Einwurf gemacht werden, dass z. B. in dem Benzoenitryl keine Reaction auf Cyan direct dargelegt werden könne; aber da dasselbe der Fall ist mit dem Chlor im Chloräthyl, so kann diesem Umstande kein grösseres Stimmrecht zuerkannt werden. Die Betrachtung des Benzoenitryls als Cyanphenyl würde inzwischen sehr wesentlich unterstützt werden, wenn analoge Reactions-Verhältnisse auch für andere mit Sicherheit bekannte Cyanverbindungen vorgelegt werden könnten, z. B. wenn man durch Behandlung von Cyanmethyl, Cyanäthyl und Cyanamyl mit wasserhaltigem kaustischem Kali unter Entwickelung von Ammoniak die Kalisalze von Essigsäure, Metacetonsäure und Capronsäure hervorzubringen im Stande wäre, nach folgenden Formeln:

$C^2H^3Cy + \dot{K} + 3\dot{H} = C^2H^3\ddot{C} + \dot{K} + NH^3$
Cyanmethyl. Essigsäure.

$C^4H^5Cy + \dot{K} + 3\dot{H} = C^4H^5\ddot{C} + \dot{K} + NH^3$
Cyanäthyl. Metacetonsäure.

$C^{10}H^{11}Cy + \dot{K} + 3\dot{H} = C^{10}H^{11}\ddot{C} + \dot{K} + NH^3$
Cyanamyl, Capronsäure.

Bildung von Essigsäure, Metacetonsäure und Capronsäure auf Kosten von Cyanüren der Aetherarten.

Durch Einwirkung von siedendem kaustischem Kali auf das flüchtige Cyanmethyl haben Frankland und Kolbe ebenfalls eine bedeutende Entwickelung von Ammoniak erhalten und, als sie die Kaliflüssigkeit nach dem Verdunsten mit Schwefelsäure vermischt destillirten, ein saures Destillat, welches nach dem Sättigen im Sieden mit salpetersaurem Silberoxyd wodurch auch möglicherweise vorhandene und nur zufällig hineingekommene Formylsäure zerstört wurde) beim Erkalten Krystalle von einem Silbersalz lieferte, welches auf ähnliche Weise untersucht und analysirt wurde, und welches sich dabei als essigsaures Silberoxyd herausstellte.

Als sie darauf das Product von der Einwirkung von Kali auf das Cyanäthyl in derselben Art untersuchten, erhielten sie die vermuthete Metacetonsäure, deren Auftreten durch vollständige Analysen ihrer Salze von Baryt und Silberoxyd bestätigt wurde. Das metacetonsaure Bleioxyd, welches ebenfalls daraus bereitet und nur auf den Gehalt an Bleioxyd analysirt wurde, kann nicht krystallisirt erhalten werden, sondern es trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein.

Bei der Destillation der bei der Einwirkung von Kali auf Cyanamyl erhaltenen concentrirten Flüssigkeit mit Schwefelsäure ging ein fettes Oel über, welches einen eigenthümlichen Geruch besass und welches auf dem mit überdestillirten Wasser schwamm. Es war im geringen Grade in Wasser auflöslich, und durch Kochen desselben mit Wasser und einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt wurde cin Barytsalz erhalten, dessen Lösung mit sslpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag gab, der ein in siedendem Wasser etwas lösliches Silberoxydsalz war, welches beim Erkalten wieder auskrystallisirte, und

welches sich bei der Prüfung als capronsaures Silberoxyd herausstellte. Die damit ausgeführte Analyse gab:

	Gefunden		Berechnet
C^{12}	32,0	—	32,3
H^{11}	4,9	—	4,9
O^{5}	—	—	10,8
$\dot{A}g$	52,3	52,0	52,3

Das daraus dargestellte Barytsalz wurde nach dem Trocknen bei + 100° auf den Gehalt an Baryt untersucht, welcher mit der Formel $\dot{B}a + C^{10}H^{11}\mathrm{C}$ übereinstimmte.

Inzwischen würde die vorhin angeführte Betrachtungsweise der hier in Rede stehenden Verbindungen noch eine weitere Stütze bekommen, wenn man aus den Ammoniumoxydsalzen der betreffenden Säuren die, so zu sagen, a priori berechneten oder vorausgesetzten Aetherarten wieder regeneriren, und auf diese Weise aus den folgenden Säuren die entsprechenden Cyanüre darstellen könnte:

Formylsäure	= $H\dddot{C}$	HCy	Cyanwasserstoffs.
Essigsäure	= $C^{2}H^{3}\dddot{C}$	$C^{2}H^{3}Cy$	Cyanmethyl
Metacetons.	= $C^{4}H^{5}\dddot{C}$	$C^{4}H^{5}Cy$	Cyanäthyl
Buttersäure	= $C^{6}H^{7}\dddot{C}$	$C^{6}H^{7}Cy$	Butyronitryl (bis auf Weiteres sog.)
Valeriansäure	= $C^{8}H^{9}\dddot{C}$	$C^{8}H^{9}Cy$	Valeronityl (dgl.)
Capronsäure	= $C^{10}H^{11}\dddot{C}$	$C^{10}H^{11}Cy$	Cyanamyl
Benzoesäure	= $C^{12}H^{5}\dddot{C}$	$C^{12}H^{5}Cy$	Benzoenitryl (bis auf Weiteres sg.)
Cuminsäure	= $C^{18}H^{11}\dddot{C}$	$C^{18}H^{11}Cy$	Cumonitryl (dgl.)

so wie auch aus margarinsaurem Ammoniumoxyd

ein Cyanketyl darzustellen nach der Formel $\dot{N}H^4 + C^{32}H^{33}\bar{\bar{C}} = C^{32}H^{35}Cy + 4\dot{H}$.

Ein Umstand, welchen **Frankland** und **Kolbe** ferner noch als eine Bestätigung ihrer Ansicht anführen, besteht darin, dass zufolge der jetzt folgenden Tabellen:

			Siedepuncte	Unterschiede
Metacetonsäurehydrat	$= \dot{H} +$	$C^4H^5\ddot{C}$	137°	49°
Cyanäthyl	$=$	C^4H^5Cy	88°	
Valeriansäurehydrat	$= \dot{H} +$	$C^8H^9\ddot{C}$	175°	50°
Valeronitryl	$=$	C^8H^9Cy	125°	
Capronsäurehydrat	$= \dot{H} +$	$C^{10}H^{11}\ddot{C}$	190°	48°
Cyanamyl	$=$	$C^{10}H^{11}Cy$	146°	
Benzoesäurehydrat	$= \dot{H} +$	$C^{12}H^5\ddot{C}$	239°	48°
Cyanphenyl	$=$	$C^{12}H^5Cy$	191°	

der beobachtete Siedepunkt des Cyanamyls sich von dem des Valeranitryls nur um 21° unterscheidet. Da sie sich in ihrer Zusammensetzung nur durch 2CH unterscheiden, so muss auch diese Differenz nach den von **Kopp** schon früher gemachten Beobachtungen = 19° seyn. Ausserdem weist die angeführte Tabelle aus, dass die Siedepunkte eines Säurehydrats und der denselben entsprechenden Cyanverbindung einen fast constanten Unterschied von ungefähr 50° ausweisen.

Pikrinsalpetersäure, Chrysolepinsäure und Nitrophenissäure sind identisch. **Mulder**[1]) giebt in seiner jetzt publicirten ausführlicheren Abhandlung über die Chrysaminsäure, woraus schon im vorigen Jahresberichte, S. 206, ein Auszug mitgetheilt worden ist, an, dass **Schunck's** Chrysolepinsäure dieselbe Säure ist, wie die schon lange bekannte Pikrinsalpetersäure.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 122.

Marchand[1]) hat gezeigt, dass Pikrinsalpetersäure und Chrysolepinsäure einerlei Löslichkeit in Wasser haben. 100 Theile Wasser lösen auf 0,626 Theile bei + 5°, 1,161 Th. bei + 15°, 1,225 Th. bei + 20° und 3,890 Th. bei + 77°. Die Kalisalze dieser beiden Säuren haben ebenfalls dieselbe Löslichkeit in Wasser, und 100 Theile Wasser von + 24° lösen 0,59 Theile davon auf. Die Säuren haben ferner einerlei Krystallform. In Folge ähnlicher vergleichender Prüfungen der bis jetzt sogenannten Nitrophenissäure hat er ferner gefunden, dass auch diese Säure mit der Pikrinsalpetersäure identisch ist.

Ueber die Pikrinsalpetersäure und Chrysolepinsäure ist auch **Robinquet**[2]) zu demselben Resultat gekommen. Derselbe hat zugleich gezeigt, dass der einzige Unterschied, welcher für diese Säuren beobachtet worden ist, und welcher in einer geringen Abweichung der Farbe ihrer Salze besteht, in der Schwierigkeit seinen Grund hat, eine Chrysolepinsäure darzustellen, welche in einem nicht geringen Grade mit Chrysaminsäure verunreinigt ist. Das Doppelsalz von essigsaurem und chrysolepinsaurem Bleioxyd, welches **Schunck**[3]) als ein diese Säure charakterisirendes Salz angab, ist von **Robiquet** ebenfalls dargestellt worden, indem er 10 Grammen pikrinsalpetersaures Kali in 100 Grammen Wasser auflöste und dann diese Flüssigkeit bei einer Temperatur von + 60 — 70° zu einer Lösung von 100 Grammen neutralem essigsaurem Bleioxyd in 400 Grammen Wasser setzte. Dabei entstand kein Niederschlag,

---

1) Journ. für pract. Chemie XLIV, 91.
2) Journ. de Pharm. XIV, 179.
3) Berzelius' Jahresb. 1843, S. 469.

aber blieb die Mischung dann in einer Temperatur von + 50 — 60° stehen, so setzte sich eine Menge von schönen Krystallen in rhombischen Tafeln ab, welche im reflectirten Lichte eine gelbe und im gebrochenen Lichte eine orangerothe Farbe hatten. Dieses Salz, welches bei + 80 — 90° Essigsäure abgiebt, enthält nach Robiquet 6 Atome Essigsäure und 2 Atome Pikrinsalpetersäure auf 5 Atome Bleioxyd.

Blumenau[1]) giebt an, dass die Pikrinsalpetersäure, wenn man sie längere Zeit in der Wärme mit überschüssiger Salpetersäure behandelt, allmälig zersetzt wird unter Bildung von Stickoxydgas, Oxalsäure und Kohlensäure.

Bereitung der Pikrinsalpetersäure.

Stenhouse[2]) empfiehlt die Anwendung des Harzes von Xanthorea hastilis zur Bereitung der Pikrinsalpetersäure, weil man dabei die Hälfte vom Gewicht des Harzes an Säure bekommt. Der harzige Theil der Benzoe ist ebenfalls ein gutes Material für die Bereitung dieser Säure. Er hat diese Säure auch aus dem Harz von Perubalsam dargestellt, aber dagegen konnte er sie nicht durch Behandlung des Tolubalsams mit Salpetersäure hervorbringen.

Anilsalpetersäure.

Behandelt man eine Lösung von Anilsalpetersäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, oder leitet man Chlor in die erwähnte Lösung, so bildet sich durch die Einwirkung derselben nach Stenhouse[3]) nicht Chlorpikrin, sondern nur Chloranilin. Auf diese Weise kann man alle Anilsalpetersäure in Chloranil verwandeln. Kocht man Anilsalpetersäure mit chlorigsaurer Kalkerde, so färbt sich die Lösung dunkelbraun und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 115.
2) Phil. Mag. XXXIII, 54.
3) das. p. 231.

Salzsäure scheidet nachher ein gelbes unkrystallinisches Harz daraus ab.

Stenhouse [1]) giebt an, dass wenn man Pikrinsalpetersäure in einer Retorte mit chlorigsaurer Kalkerde behandelt, das Gemisch einen aromatischen Geruch annimmt, und dass, wenn man dasselbe bis zum Sieden erhitzt, ein schweres farbloses Oel mit den Wasserdämpfen übergeht, welches er *Chlorpikrin* nennt. Ist die Lösung in der Retorte gefärbt, so folgt daraus, dass man zu wenig Chlorkalk angewandt hat. Nach beendigter Operation ist in der Retorte kein organischer Körper mehr enthalten, und während derselben entwickelt sich Kohlensäuregas. Chlorpikrin.

Das Destillat, welches von Salzsäure sauer ist, wird durch Schütteln des Oels mit Wasser gereinigt, dem man etwas kohlensaure Talkerde zugesetzt hat. Darauf wird es durch geschmolzenes Chlorcalcium entwässert und nun rectificirt.

Die Pikrinsalpetersäure wird durch Kochen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in einer Retorte in Chloranil verwandelt, welches grösstentheils in der Retorte zurückbleibt, und in Chlorpikrin, welches überdestillirt. Behandelt man die Pikrinsalpetersäure mit Königswasser, oder leitet man Chlor in eine warme Lösung davon in Wasser, so erhält man dieselben Producte. Chlorpikrin wird auch gebildet, wenn man pikrinsalpetersaures Kali mit Chlorkalk behandelt.

Chloranil kann nicht durch Behandlung mit Salpetersäure, Königswasser oder Chlorkalk in Chlorpikrin verwandelt werden.

Das Chlorpikrin ist ein farbloses, durchsichtiges Oel von 1,6657 specif. Gewicht. Im verdünnten Zu-

---

1) Phil. Mag. XXXIII, 53.

stande hat es einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch, aber im concentrirten Zustande greift es Augen und Nase sehr an. Auf Reagens-Papier zeigt es sich neutral. In Wasser ist es fast unauflöslich, aber in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Ueber Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure kann es unverändert abdestillirt werden. Beim Erwärmen mit Kalium explodirt es stark, unter Bildung von Chlorkalium und Salpeter. Von einer Lösung von Kali in Wasser wird es nicht angegriffen, aber von einer Lösung des Kali's in Alkohol wird es allmälig zersetzt mit Bildung von Chlorkalium und Salpeter. Wird das Oel mit Ammoniakgas gesättigt oder mit einer Lösung des Ammoniaks in Alkohol behandelt, so zersetzt es sich auf dieselbe Weise. Das Chlorpikrin kocht bei + 120°, und es kann bis zu + 150° erhitzt werden, ohne dass es sich zersetzt. Es ist nicht entzündbar. Leitet man das Gas davon durch ein erhitztes, jedoch nicht glühendes Glasrohr, so zersetzt es sich vollständig unter Entwickelung von Chlor und Stickoxydgas, während an den kälteren Theilen des Rohrs Oxalsuperchlorid, $\mathrm{CCl^3}$, abgesetzt wird. Nach der damit ausgeführten Analyse, welche gab:

	Gefunden					Berechnet
C^4	6,72	6,78	6,60	6,30	—	6,42
Cl^7	64,80	64,83	64,53	64,47	65,34	65,11
N^2	7,78	—	—	—	—	7,44
O^{10}	—	—	—	—	—	21,03

drückt Stenhouse dasselbe mit der Formel $C^4Cl^7N^2O^{10}$ aus.

Bei zwei Versuchen, um einen Gehalt an Wasserstoff darin aufzufinden, fand er nur 0,26 und 0,22 davon, und er schliesst daraus, dass diese Quantität

von mechanischer Feuchtigkeit hergerührt habe und nicht dem Chlorpikrin angehöre.

Zersetzungsproducte der Chrysinsäure (Chrysaminsäure).

Schunck [1]) hat sich mit der Untersuchung der Zersetzungsproducte beschäftigt, welche auf Kosten der Chrysaminsäure gebildet werden. Im Vorbeigehen möge es mir erlaubt seyn zu erwähnen, dass der Name Chrysaminsäure für diese Säure eigentlich nicht mehr beibehalten werden kann, nachdem wir eine allgemeine Klasse von Säuren kennen gelernt haben, welche mit dem Namen Aminsäuren bezeichnet werden. Allerdings wäre es sehr zu wünschen gewesen, wenn Schunck, der sich mit der Bearbeitung dieser Säuren auf eine so verdienstvolle Weise beschäftigt und selbst diesen Namen vorgeschlagen hat, diesen Namen gegen einen andern vertauscht hätte, aber da dieses nicht geschehen ist, so dürfte es mir erlaubt seyn, den Namen *Chrysinsäure* dafür vorzuschlagen, welcher an den früheren erinnert.

Als Schunck schon vor einigen Jahren [2]) den Process bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloe genauer prüfte, glaubte er den Schluss ziehen zu müssen, dass dabei 4 eigenthümliche, noch nicht bekannte Säuren gebildet würden, nämlich Aloetinsäure, Aloeresinsäure, Chrysolepinsäure und die jetzt von mir sogenannte Chrysinsäure. Jetzt giebt er an, dass das gelbe Pulver, welches bei dieser Behandlung erhalten wird, aus nur zwei Säuren bestehe: Chrysinsäure und Aloetinsäure, welche durch Behandlung mit kohlensaurem Kali von einander getrennt werden können, indem das Kalisalz der Aloetinsäure leichtlöslich ist, während sich das der Chrysinsäure sehr

1) Ann. der Chem. und Pharm. XXV, 234.

2) Berzelius' Jahresb. 1843 S. 467.

schwer auflöst. Wendet man dabei kaustisches Kali an, so bildet sich Aloeresinsäure, die aber nichts anderes als ein Zersetzungsproduct der Chrysinsäure ist.

Behandelt man die *Aloetinsäure* mit Salpetersäure, so entwickelt sich salpetrige Säure, aber dabei bildet sich kein anderes Product als Chrysinsäure, und es entstehen dabei weder Oxalsäure noch Nitropikrinsäure. Die Chrysinsäure kann dagegen mit rauchender Salpetersäure behandelt werden, ohne dass sie sich verändert. Zufolge einer Analyse, wobei jedoch nicht die Temperatur zum Trocknen angegeben worden ist, fand er die Aloetinsäure zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	40,75	41,32
H^{4}	1,73	1,71
N^{2}	11,59	12,19
O^{15}	45,93	44,78

wonach er die Formel $C^{16}H^{4}N^{2}O^{15}$ dafür aufstellt. Aber es ist dabei weder angegeben worden, ob die Säure Wasser enthält oder nicht, noch hat er die Quantität von Basis in einem Salz derselben bestimmt.

Wird die Chrysinsäure mit wasserhaltigem Ammoniak gekocht, so löst sich die Säure mit Purpurfarbe auf, und beim Erkalten schiessen Nadeln aus der Lösung an, welche im Durchsehen rothbraun sind, aber im reflectirten Lichte grün erscheinen und vielen Metallglanz haben. Beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren wird keine Chrysinsäure abgeschieden, weshalb sie nicht ein Ammoniumoxydsalz von dieser Säure zu seyn scheinen können. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde folgendermaassen gefunden:

Gefunden		Berechnet			
		Aeq.		Aeq.	
C 37,61	37,88	28	37,84	30	38,04
H 2,35	2,21	10	2,25	10	2,11
N 19,72	19,87	7	22,07	7	20,95 (A)
O 40,32	40,04	21	37,84	23	38,90

Schunck hat die beiden angeführten Formeln, wie es scheint, mit der Annahme der beiden verschiedenen Formeln für die Chrysinsäure: $C^{28}H^{4}N^{4}O^{24}$ und $C^{30}H^{4}N^{4}O^{26}$ berechnet, und in Folge dessen bemerkt er, dass sich dieser Körper, welcher ein Amid von dieser Säure, d. h. *Chrysamid* ist, dadurch gebildet habe, dass 3 Atome Sauerstoff aus der Säure ausgetreten und dafür 3 Atome Amid eingetreten seyen. Abgesehen vor allem andern von einer solchen Abnormität für eine Amidbildung, so ist er dabei auch gezwungen gewesen, das verdoppelte Atom der Chrysinsäure in Betracht zu ziehen, und ausserdem in dieser das Wasser aufzunehmen, welches bestimmt als basisches Wasser darin enthalten ist, weil die richtige Formel der Chrysinsäure entweder nach Schunck $C^{15}HN^{2}O^{12} + \dot{H}$ oder nach Mulder $C^{14}HN^{2}O^{11} + \dot{H}$ ist.

Setzt man Salzsäure oder Schwefelsäure zu einer warmen Lösung von dem zuletzt erwähnten Körper (A), so schiessen daraus beim Erkalten dunkel olivengrüne Nadeln an, welche nach Schunck die Eigenschaften einer wirklichen Säure haben. Dieser Verbindung hat Schunck den Namen *Amidochrysaminsäure* gegeben, welcher jedoch nicht ferner beibehalten werden kann. Sie besteht nämlich nach Schunck aus:

Gefunden		Berechnet			
C 38,65	38,77	28	38,53	30	38,74
H 1,85	1,92	8	1,83	8	1,72
N 18,24	18,29	6	19,27	6	18,27 (B)
O 41,26	41,02	22	40,37	24	41,27

und sie ist also zusammengesetzt, wie wenn sie ein Ammoniumoxydsalz von einer in Aminsäure (Sg) verwandelten Chrysinsäure wäre, d. h. = $C^{14}HN^2O^{10}Ad + C^{14}HN^2O^{11}\dot{A}m$. Schunck bekam das Barytsalz dieser Säure dadurch, dass er die Verbindung B in Ammoniak auflöste und die Lösung mit Chlorbarium vermischte, wobei es sich in Gestalt eines rothen krystallinischen Pulvers niederschlug. Bei der Analyse gab es 25,11 Procent schwefelsauren Baryt, 29,93 Procent Kohlenstoff und 1,77 Procent Wasserstoff.

Wird die Verbindung B nach Schunck mit siedender Salpetersäure behandelt, so bildet sich Chrysinsäure, welche niederfällt, während salpetersaures Ammoniumoxyd in der Lösung bleibt. Aehnlich verhält sich Schwefelsäure, aber verdünnte Säuren wirken nicht darauf ein. Kaustisches Kali bringt auch Chrysinsäure hervor, unter Entwickelung von Ammoniak. Von Wasser wird sie mit dunkler Purpurfarbe aufgelöst und durch Säuren daraus wieder niedergeschlagen. Das Kalisalz bildet sich bei der Behandlung der Verbindung B mit kohlensaurem Kali. Wird dann der Ueberschuss an kohlensaurem Kali mit Wasser ausgewaschen, so erhält man es in kleinen Krystallnadeln. Die unlöslichen Salze werden durch Fällen eines Salzes von B erhalten, aber in diesem Fall muss zuerst Ammoniak zugesetzt werden, was dafür zu sprechen scheint, dass die Verbindung B eine Säure, aber nicht ein Ammoniumoxydsalz von der Aminsäure der Chrysinsäure ist. Wird jedoch die

Verbindung B eine Zeitlang mit Chlorbarium gekocht, so schlägt sich ein Barytsalz davon nieder.

Mulder[1]) hat Ammoniakgas bei + 100° über die Chrysinsäure geleitet und dabei gefunden, dass Wasser abgeschieden wird, und dass dafür andere Elemente von Ammoniak aufgenommen werden. Nach der gefundenen Zusammensetzung, nämlich:

	Gefunden	Berechnet
C^{28}	38,00	38,6
H^{8}	2,08	1,8 (C)
N^{6}	19,15	19,3
O^{22}	40,77	40,3

scheint das Product dieselbe Verbindung zu seyn, wie B, was auch noch weiter durch den Umstand unterstützt wird, dass es nach Mulder mit Basen verbunden werden kann. Mulder hält diesen Körper für ein Amid.

Wir erfahren hieraus, dass die Verbindungen B und C, ungeachtet sie aller Wahrscheinlichkeit nach identisch sind, doch sowohl von Mulder als auch von Schunck auf verschiedene Weise erklärt werden, und, wie es mir scheinen will, von beiden auf eine befriediegende Weise. Aus ihrem Verhalten gegen Kali scheint jedoch ein gepaartes Amid darin enthalten zu seyn, und nach Schunck's Bestimmung des Gehalts an Baryt in dem Barytsalz derselben scheint zu folgen, dass auf 1 Atom Baryt 14 Atome Kohlenstoff in die Verbindung eintreten. Ihre Elemente müssen also der Formel = $C^{14}H^{4}N^{3}O^{11}$. Ich weiss nicht, ob es ungehörig ist, zukünftigen Versuchen zuvor zu kommen, aber nach der Leichtigkeit ein Amid zu bilden, würde ich vermuthen

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 122.

dass ein von ihren Paarlingen von Oxamid ausgemacht wird, und dass wasserhaltige Oxalsäure der zweite ist, so wie auch, dass die Idee eines Gehalts an Salpetersäure in der Chrysinsäure, (vielleicht selbst in mehreren anderen Verbindungen, welche als gepaarte Salpetersäuren betrachtet werden) aufgegeben werden muss. Die rationelle Formel wird in einem solchen Falle $C^{10}HN^2O^5\ddot{O}Ad + \ddot{C}\dot{H}$. Wahrscheinlich würde eine Behandlung der Verbindung mit starker Kalilauge in einer erhöhten Temperatur, um dadurch die Paarlinge zu spalten, etwas darüber entscheiden, und vielleicht auch die noch räthselhafte Verbindung von $C^{10}HN^2O^5$ etwas aufklären.

Die Verbindung A scheint mir aber dieselbe relative Anzahl von Atomen der Elemente zu enthalten, wie die Verbindungen B und C. Vergleicht man nämlich die berechnete Zusammensetzung für diese letztere mit der von Schunck ausgeführten Analyse des Körpers A, so stimmen diese weit mehr unter sich überein, als mit der von ihm für den Körper A vorgeschlagenen Zusammensetzungsformel. Ich möchte mir daher wohl vorstellen, dass A das Ammoniumoxydsalz von der Aminsäure der Chrysinsäure (Chrysaminsäure Sg) sey, und dass verdünnte Säuren nur einen katalytischen Einfluss darauf ausüben, darin bestehend, dass 1 Atom von A in 2 Atome von B umgesetzt wird. Sollte sich meine Ansicht auf irgend eine Weise durch zukünftige Versuche bestätigen, so würde A chrysaminsaures Ammoniumoxyd und B eine eigenthümliche Säure seyn, welche Chrysoxaminsäure genannt werden müsste.

Aloeresinsäure. *Wird die Chrysinsäure mit einem Ueberschuss von kaustischem Kali* behandelt, so erhält man in der

Wärme eine braune Lösung, welche sich durch Kochen dunkler färbt, aber Ammoniak entwickelt sich dabei nicht, wofern die Kalilösung nicht gar zu concentrirt ist. Die Flüssigkeit enthält nachher keine Chrysinsäure; inzwischen wird Kohlensäure entwickelt, wenn man eine Säure zusetzt, wodurch ausserdem ein brauner Niederschlag hervorgebracht wird, welcher nach dem Auswaschen des Salzes etwas in Wasser auflöslich ist. Nach einer theilweisen Analyse des Barytsalzes der so gebildeten Verbindung repräsentirt Schunck die Zusammensetzung desselben mit $\dot{B}aC^{12}H^4N^2O^9$ und er glaubt, dass die darin befindliche Säure dieselbe ist, wie die, welche zuerst von ihm *Aloeresinsäure* genannt worden ist.

Hydrochrysid.

Behandelt man die Chrysinsäure siedend mit einem Schwefelkalium, welches zugleich einen Ueberschuss an kaustischem Kali enthält, so erhält man eine blaue Lösung, aus welcher sich beim Erkalten eine Menge von Krystallnadeln absetzen, welche im Durchsehen blau sind und im reflectirten Lichte metallisch roth erscheinen. Die so gebildete Verbindung nennt Schunck Hydrochrysamid, welcher Name aber wenigstens in *Hydrochrysid* verändert werden muss. Sie wird durch Umkrystallisiren mit kaustischem Kali gereinigt, worauf sie nach dem Trocknen eine indigoblaue, fast schwarze Masse bildet. Wird das Hydrochrysid erhitzt, so erhält man allerdings ein Sublimat von kleinen blauen Krystallen, aber es wird dabei unter Entwickelung von Ammoniak grösstentheils zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser und nur wenig löslich mit blauer Farbe in Alkohol. Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe auf und Wasser schlägt dann aus dieser Lösung blaue Flocken nieder. Wird

das Hydrochrysid mit Wasser angerührt und Chlorgas hinein geleitet, so wird es zersetzt und aufgelöst. Von kaustischem und von kohlensaurem Kali wird es aufgelöst und durch Säuren mit blauer Farbe daraus wieder niedergeschlagen. Es kann auch dadurch bereitet werden, dass man Chrysinsäure zu einer siedenden Lösung von Zinnchlorid setzt, aber es ist dann schwierig von Zinnoxyd zu reinigen. Aus der Zusammensetzung hat Schunck die beiden Formeln $C^{14}H^{6}N^{2}O^{6}$ und $C^{30}H^{12}N^{4}O^{15}$ berechnet, indem er darin fand:

	Gefunden		Berechnet			
C	50,77	50,51	14	50,6	30	51,04
H	3,48	3,57	6	3.6	12	3,40
N	15,36	15,28	2		4	16,06
O	30,39	30,64	6		13	29,50

Behandelt man das Hydrochrysid mit siedender Salpetersäure, so entwickelt sich salpetrige Säure, und man erhält eine braune Flüssigkeit, aus welcher nach dem Abdunsten der überschüssigen Salpetersäure durch Wasser ein brauner Körper abgeschieden wird, der von kohlensaurem Kali aufgelöst wird, und nach dessen Abfiltrirung erhält man durch weiteres Verdunsten der Flüssigkeit eine bedeutende Menge von Oxalsäure in Krystallen, worauf die von dieser abgegossene Flüssigkeit mit Platinchlorid einen Niederschlag von Platinsalmiak giebt. Inzwischen scheint doch nicht aller Stickstoff des Hydrochrysids in Ammoniak übergegangen zu seyn.

Pflanzenbasen. Morphin-Rhodanammonium. Dollfus[1]) hat das Morphin-Rhodanammonium (schwefelblausaures Morphin) analysirt. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln und schmilzt bei +

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 215.

160°. Nach einer directen Bestimmung des Gehalts an Rhodan, Kohlenstoff und Wasserstoff darin ist die Zusammensetzung dieses Salzes = *mph*AmR + Ḣ, und die Formel für das Morphin = $C^{34}H^{15}O^{6}$ + NH^{3}, welche 1 Doppelatom Wasserstoff weniger enthält, als zuletzt Laurent[1]) dafür angegeben hat.

Laurent und Gerhardt[2]) haben den zuerst von Arppe[3]) bemerkten und untersuchten Körper von Neuem studirt, welcher durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Morphin bei + 150 — 160° hervorgebracht wird, und über welchen wir doch eine noch genauere Kenntniss zu erhalten wünschen mussten. Sie stellten ihn nach Arppe's Methode dar und sie bekamen dadurch ein weisses Product, welches allmälig, selbst in einem verschlossenen Gefässe eine grünliche Farbe annahm, besonders beim Erhitzen bis zu + 130 — 150°. Die Resultate der Analyse entsprachen der Formel $C^{34}H^{18}NO^{8}S$: Sulfomorphid.

	Gefunden	Berechnet
C^{34}	63,0	64,5
H^{18}	5,8	5,7
N	—	—
O^{8}	—	—
S	5,4	5,1.

Die Bildung geschieht nach ihm dadurch, dass aus dem schwefelsaurem Morphin (nach Laurents Formel) die Elemente von 2 Atomen Wasser austreten. Sie betrachten diesen Körper als ein Amid von dem Morphin und nennen ihn *Sulfomorphid.* Sollten zukünftige Versuche eine solche Ansicht bestätigen,

1) Im vorigen Jahresberichte, S. 282.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 112.
3) Berzelius' Jahresbericht 1847, S. 546.

so wäre die rationelle Formel dafür = $C^{34}H^{16}O^{6}$ + $\ddot{N}H^{2}\ddot{S}$, oder, wenn man die nach Dollfus vorhin angeführte Formel für das Morphin annimmt, = $C^{34}H^{15}O^{6}$ + $\ddot{N}H^{2}\ddot{S}$. Siedende Salpetersäure wirkt darauf ein und bildet Schwefelsäure, worauf Wasser einen gelben flockigen Körper daraus abscheidet.

Codein-Rhodanammonium. Dollfus[1]) hat *Codein-Rhodanammonium* auf die Weise bereitet, dass er eine Lösung von Codein in Alkohol mit Rhodanwasserstoffsäure vermischte, und er hat es dabei in kleinen Krystallnadeln erhalten. Es schmilzt bei + 100°. Durch besondere directe Bestimmungen des Gehalts an Rhodan, Kohlenstoff und Wasserstoff darin hat er folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{36}	62,30	62,60
H^{21}	5,13	6,08;

woraus hervorgeht, dass dieses Salz der Formel *cod* AmR + $\dot{H}$ entspricht, und das Codein der Formel $C^{34}H^{16}O^{5}$ + NH^{3}, wonach es sich also von dem Morphin nur durch 1 Doppelatom Wasserstoff unterscheidet. Das krystallisirte Codein besteht dann aus $C^{34}H^{16}O^{5}Ak$ + $2\dot{H}$.

Sulfonarkotid. Durch Erwärmen des Narkotins mit verdünnter Schwefelsäure haben Laurent und Gerhardt[2]) eine analoge Verbindung erhalten, wie die vorhin angeführte von Morphin. Die Lösung färbt sich grün und wird zuletzt dick. Ein Gas entwickelt sich dabei nicht, und setzt man Wasser hinzu, so löst sich alles im Sieden auf. Beim Erkalten setzt sich dann ein grünes Pulver daraus ab, welches in kaltem Wasser

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 217.
2) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 114.

unlöslich zu seyn scheint. Von Alkohol wird es aufgelöst, aber es kann daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Die Analyse davon gab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	59,1	60,2
Wasserstoff	5,3	5,2
Schwefel	3,6	3,5

Sie vergleichen diese Resultate mit der Formel $C^{46}H^{24}NO^{16}S$ und betrachten das Product als ein Amid von dem Narkotin, welches sie *Sulfonarkotid* nennen. Die rationelle Formel dafür wird dann $C^{48}H^{22}O^{14} + NH^2\ddot{S}$. Hiernach hat dieser Körper sich dadurch gebildet, dass das schwefelsaure Narkotinammoniumoxyd 2 Atome Wasser verloren hat. — Das Sulfonarkotid löst sich nicht in Ammoniak aber dagegen in kaustischem Kali, woraus es jedoch durch Säuren mit grüner Farbe wieder niedergeschlagen wird. Salpetersäure bildet, wenn man sie im Sieden darauf einwirken lässt, Schwefelsäure und ausserdem einen gelb gefärbten Körper, der sich in Ammoniak auflöst.

Papaverin.

Merck[1]) hat in dem Rückstande, welcher bei der Bereitung des Morphins aus Opium erhalten wird, eine neue Base entdeckt, die er *Papaverin* nennt. Ueber die Bereitung und Reinigung derselben hat er jedoch noch nichts mitgetheilt. Das Papaverin krystallisirt sowohl aus Alkohol als auch aus Aether in Nadeln. In der Wärme ist es in Alkohol und Aether bedeutend leichter löslich, als in der Kälte. Von kaltem Aether wird es nicht aufgelöst. Die Lösungen bläuen kaum das durch Säuren geröthete Lackmuspapier. Die Krystalle färben sich blau, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst.

---

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXVI, 125.

Mit Säuren bildet es in Wasser schwer lösliche Salze. Verdünnte Salzsäure löst das Papaverin leicht auf, aber auf Zusatz von mehr Säure scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, welcher sich zu Tropfen ansammelt, die eine ölartige Schicht bilden. Bleibt diese Schicht ruhig stehen, so nimmt sie allmälig eine krystallinische Textur an und zuletzt bildet sich ein Netzwerk von sehr grossen Krystallen. Die Krystallisation wird durch Wärme unterstützt. Papaverin-Chlorammonium krystallisirt in geraden rhombischen Prismen. Schwefelsäure und Salpetersäure verhalten sich gegen die Base eben so, aber die Salze derselben bilden keine so grosse Krystalle. Das Platinchlorid-Doppelsalz ist ein in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol unlöslicher Niederschlag.

Das Papaverin soll nach der Formel $C^{40}H^{18}O^{8} + NH^{3}$ zusammengesetzt seyn. Sowohl Papaverin-Chlorammonium als auch die Verbindung desselben mit Platinchlorid scheinen untersucht worden zu seyn.

Strychnin, Reagens darauf.

In Folge der Einwürfe, welche Herzog und Otto in Betreff des vor mehreren Jahren [1]) mitgetheilten Reagens auf Strychnin gemacht haben, hat Marchand [2]) seine Versuche darüber wiederholt, um zu erfahren, in wie weit das von ihm angegebene Reagens zuverlässig ist. Marchand sucht nun darzulegen, dass noch kein Reagens auf diese Pflanzenbase angegeben worden wäre, welches mit derselben Sicherheit, wie das seinige, die Gegenwart derselben zu erkennen gebe.

Phosphorsaures Strychnin.

Anderson [3]) hat die Verbindungen der Phosphor-

1) Berzelius' Jahresb. 1845, S. 400.
2) Journ. de Pharm. XIII, 251.
3) Chem. Soc. Quaterly Journal I, 55.

säure mit Strychnin untersucht und gefunden, dass ein zweifach-phosphorsaures Salz, welches nach der Formel $str\dot{A}m^3 a\ddot{\bar{P}} + 2\dot{H}^3 a\ddot{\bar{P}} + 12\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt ist, krystallisirt erhalten wird, wenn man eine Lösung von gewöhnlicher aPhosphorsäure in der Wärme so lange mit Strychnin versetzt, als sich dieses darin noch mit Leichtigkeit auflöst, und die Flüssigkeit dann der Krystallisation überlässt. Das Salz löst sich in seiner gleichen Gewichtsmenge Wasser, und es verliert das in der Formel angedeutete Krystallwasser, wenn man es bis zu $+ 126^0$ erwärmt.

Digerirt man die Lösung dieses Salzes längere Zeit mit pulverförmigem Strychnin, so löst sich noch viel von diesem auf, und verdunstet man die so erhaltene Lösung, so schiesst daraus zuerst das an Strychnin reichere Salz an, während das leichter lösliche zweifach-saure Salz in der Mutterlauge bleibt. Das an Strychnin reichere Salz, welches ein halbsaures phosphorsaures Strychnin-Ammoniumoxydsalz ist, wird durch Umkrystallisiren rein erhalten, worauf es grosse rectanguläre Tafeln bildet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $2str\dot{A}m^3 a\ddot{\bar{P}} + \dot{H}^3 a\ddot{\bar{P}} + 54\dot{\bar{H}}$, und das Krystallwasser kann durch Erwärmen ausgetrieben werden.

Strychnin-Rhodanammonium.

Rhodan-Strychninammonium wird leicht in klaren und in Wasser schwer löslichen Nadeln erhalten, welche kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Dollfus [1]) hat es auf den Gehalt an Rhodan, Kohlenstoff und Wasserstoff analysirt, und er hat dabei gezeigt, dass es nach der Formel $C^{44}H^{21}NO^4Am + C^2NS^2$, indem er darin fand:

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXV, 221.

	Gefunden	Berechnet
C^{46}	67,70	67,81
H^{26}	6,39	6,14,

und folglich ist $C^{44}H^{21}NO^{4} + NH^{3}$ die Formel für das Strychnin, wie sie zuerst von Gerhardt aufgestellt worden ist.

Strychnin-Chlorammonium mit Cyanquecksilber.

Brandis [1]) hat den krystallinischen Niederschlag analysirt, welcher nach dem Vermischen der warmen Lösungen von Strychnin-Chlorammonium und Cyanquecksilber beim Erkalten erhalten wird, und welcher farblose, perlmutterglänzende, rechtwinklige, vierseitige Tafeln bildet, zuweilen auch breite Prismen. Nach den Bestimmungen des Gehalts an Kohlenstoff und Quecksilber hat es sich herausgestellt, dass dieser Körper von *str* AmCl + 4HgCy ausgemacht wird.

Strychnin-Cyanammonium mit Cyaneisen.

Brandis [2]) hat ferner die Verbindungen von Strychnin-Cyanammonium und den Cyanüren des Eisens untersucht. Werden in der Kälte gesättigte Lösungen von einem Strychninsalz und von Kaliumeisencyanür vermischt, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag; sind die Lösungen dagegen etwas verdünnt, so bekommt man rechtwinklige vierseitige Prismen von ½ bis 1 Zoll Länge. Diese Krystalle sind hellgelb, schwer löslich in Wasser, etwas mehr löslich in Alkohol, und sehr hygroscopisch. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium haben sie sich, zufolge der Bestimmungen ihres Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Eisen, nach der Formel 2*str*AmCy + FeCy + 8$\dot{H}$ zusammengesetzt herausgestellt. Bei + 100° verlieren sie 6 Atome Wasser. Gegen die Salze von Eisen, Blei und Kupfer

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 268.

2) Das. S. 257.

verhält sich dieses Salz wie Kaliumeisencyanür. Durch siedendes Wasser wird es zersetzt, die Lösung nimmt eine dunklere gelbe Farbe an, und dann schiesst zuerst Strychnin daraus an und darauf die jetzt folgende Verbindung.

Setzt man Kaliumeisencyanid zu einem Strychninsalz, so kann man warme Lösungen anwenden, und man erhält dann schöne goldgelbe, glänzende Krystalle, welche in Betreff ihrer allgemeinen Form und ihrer Löslichkeit viele Aehnlichkeit mit dem eben erwähnten Salze habe. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium ist das so gebildete Salz nach der Formel 3StrAmCy + $FeCy^3$ + $12\dot{H}$ zusammengesetzt. Von dem Krystallwasser gehen 3 Atome weg, wenn man das Salz unter einer Luftpumpe über Schwefelsäure trocknet, aber 6 Atome bei + 100° und 8 Atome bei + 136°. Kocht man die Lösung dieses Salzes in Wasser längere Zeit, so wird es theilweise unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure zersetzt, während Eisenoxyd und Strychnin niederfallen. Durch Kochen von Berlinerblau mit Strychnin erhält man nicht die Verbindung mit Eisencyanür, sondern die mit Eisencyanid.

Vermischt man eine Lösung von Strychnin in Alkohol mit einer Lösung von Wasserstoffeisencyanür in Alkohol, so bildet sich ein Niederschlag, der sich aber so lange wieder auflöst, als noch Strychnin im Ueberschuss vorhanden ist. Fährt man dann mit dem Zusetzen der Lösung von Wasserstoffeisencyanür fort, bis die Mischung schwach sauer reagirt, so bekommt man einen weissen Niederschlag, welcher vollkommen unkrystallinisch ist, und welcher getrocknet werden kann, wiewohl nur in niedriger Temperatur. Er ist

fast unlöslich in Wasser und Alkohol, und er reagirt sehr sauer. Zufolge der Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Eisen ist er nach der Formel $(strAm\mathrm{Cy} + Fe\mathrm{Cy}) + (\mathrm{H}\mathrm{Cy} + Fe\mathrm{Cy}) + 5\dot{\mathrm{H}}$ zusammengesetzt. Bei + 100° gehen 2 Atome Wasser daraus weg. In einer Temperatur über + 100° fängt er an sich zu zersetzen mit Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure. Durch Kali wird er in eine weisse unkrystallinische Masse verwandelt, die sich durch Alkohol zersetzt.

Strychnin mit Chlor und Brom.

Laurent[1]) hat angegeben, dass wenn man Chlorgas in eine warme Lösung von salpetersaurem Strychnin leitet, sich die Flüssigkeit rosenroth färbt und darauf ein harziger Körper niedergeschlagen wird. Nach dem Abfiltriren des Harzes enthält die Flüssigkeit einen durch die Einwirkung des Chlors gebildeten eigenthümlichen Körper, der alkalische Eigenschaften besitzt, und ausserdem einen neugebildeten fremden Körper. Setzt man verdünntes Ammoniak hinzu, so schlägt sich dieser fremde Körper zuerst nieder, und darauf scheidet sich durch mehr Ammoniak das neue Alkali, welches Laurent *Strychnin-chlorée* nennt, mit weisser Farbe nieder. Wird dieser Niederschlag in Schwefelsäure aufgelöst, so erhält man nach dem Verdunsten ein krystallinisches Salz, worin Laurent den Gehalt an Chlor, Schwefelsäure und Krystallwasser analytisch bestimmte, und nach den erhaltenen Resultaten stellt er die Zusammensetzung desselben mit der Formel $C^{44}H^{20}ClNO^{4}\dot{A}m\dddot{S} + 7\dot{H}$ auf. Diese Formel stimmt also mit der für das krystallisirende schwefelsaure Strychnin-Ammoniumoxyd

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 312.

auf die Weise überein, dass 1 Aequivalent Wasserstoff darin durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt worden ist.

Ein analoges Product, welches Laurent *Strychnine bromée* nennt, wird erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von salzsaurem Strychnin mit Brom behandelt.

Wird gewöhnliche aPhosphorsäure mit Brucin behandelt, so löst sich dieses mit Leichtigkeit darin auf, und nach dem Verdunsten der Lösung schiesst ein Salz daraus an, welches kurze etwas gelb gefärbte Prismen bildet. Die Krystalle enthalten viel Krystallwasser, welches in der Luft unter Effloresciren daraus weggeht. Das Salz schmilzt bei + 100°. Nach dem Trocknen zuerst über Schwefelsäure und nachher bei + 100°, hat Anderson[1]) gefunden, dass es nach der Formel $2\mathit{bru}\dot{A}m^{5}a\dddot{\bar{P}} + \dot{H}^{5}a\dddot{\bar{P}} + 3\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Phosphorsaures Brucin.

Digerirt man saures phosphorsaures Natron mit Brucin, so bekommt man nach dem Verdunsten der Lösung ein Salz in undurchsichtigen Prismen, deren Zusammensetzung sich der Formel $\mathit{bru}\dot{A}m^{5}a\dddot{\bar{P}} + \dot{N}a^{5}a\dddot{\bar{P}} + \dot{H}^{5}a\dddot{\bar{P}}$ nähern soll.

Dollfus[2]) hat Brucin-Rhodanammonium in klaren Krystallen erhalten. Er hat es analysirt, indem er darin den Gehalt an Rhodan, Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmte, wobei es sich herausstellte, dass es wasserfrei ist. Er fand darin: Brucin-Rhodanammonium.

	Gefunden	Berechnet
C^{48}	63,28	63,57
H^{27}	6,13	5,97

1) Chem. Soc. Quat. Journal, I, 57.

2) Ann. der Chemie und Pharm. LXV, 219.

$= C^{48}H^{23}NO^{8}Am + C^{2}NS^{2}$. Diese Analyse bestätigt die Formel $C^{48}H^{26}NO^{8}NH^{5}$, welche man aus Regnault's Analyse für das Brucin ableitete, die aber nicht mit den Angaben anderer Chemiker übereinstimmte. Entschieden kann sie jedoch noch nicht angesehen werden.

Brucin-Cyanammonium mit Cyaneisen.

Brucin-Ammonium-Eisencyanür wird nach Brandis [1]) auf dieselbe Weise bereitet, wie die analoge und vorhin angeführte Strychnin-Verbindung. Es krystallisirt in Nadeln, und ist nach dem Trocknen über Chlorcalcium nach der Formel $2\mathit{bru}AmCy + FeCy + 2\dot{H}$ zusammengesetzt. Kocht man die Lösung desselben in Wasser, so bildet sich zwar sogleich ein blauer Niederschlag, aber es entsteht dabei keine Cyanid-Verbindung.

Brucin-Ammonium-Eisencyanid wird eben so, wie die analoge Strychnin-Verbindung bereitet, und es besitzt auch ebenfalls eine dunkelgelbe Farbe. Es wird weniger leicht wie die Cyanür-Verbindung zersetzt.

Eine weisse krystallinische saure Verbindung von Brucin wird auf dieselbe Weise erhalten, wie die von Strychnin, wenn man nämlich Wasserstoffeisencyanür im Ueberschuss zu einer Lösung von Brucin in Alkohol setzt.

Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin.

Seit einigen Jahren hat zwischen Gerhardt und Laurent einerseits und Liebig anderseits über die Erforschung und Erklärung der Phänomene, welche sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin darbieten, eine Discussion stattgefunden. Die ersteren haben angegeben, dass sich dabei salpetrigsaures Aethyloxyd entwickele, was dann von Liebig

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 266.

in Abrede gestellt wurde. So einfach die Frage durch Thatsachen zu entscheiden gewesen wäre, so hat doch der hohe Preis des Brucins ein Hinderniss veranlasst, um die Versuche in einem hinreichend grossen Maasstabe anstellen zu können, wodurch es nur möglich wird, die Producte, welche während der Operation gasförmig weggehen, in einer hinreichenden Quantität zu condensiren und darauf zu reinigen. In Folge dessen ist der Streit darüber in einer Weise geführt worden, wie man ihn in der Wissenschaft nicht wünschen kann. In dem verflossenen Jahre hat Laurent [1]) gewisse Zahlenwerthe aus seinen Versuchen bekannt gemacht, und er hat bei der Analyse der Flüssigkeit, welche durch Behandlung des Brucins mit Salpetersäure gebildet und gasförmig entwickelt wird und welche aus dem Gase durch eine Kältemischung condensirt wurde, darin 29 Procent Kohlenstoff und 6,1 Proc. Wasserstoff gefunden, während sie, wenn sie der Formel $C^4H^5O + \ddot{N}$ entsprechen soll, 32 Proc. Kohlenstoff und 6,1 Proc. Wasserstoff enthalten müsste. In Rücksicht auf den Verlust, welcher davon herrührt, dass sich ein Theil der sehr flüchtigen und nahe bei + 10° siedenden Flüssigkeit bei der Verbrennungs-Analyse unverbrannt weggeht, räumt er doch dieser Bestimmung ein völliges Stimmrecht ein, weil die relative Quantität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss steht welches das salpetrigsaure Aethyloxyd characterisirt. Als er darauf den nach beendigter Operation übrigbleibenden orangegelben Körper, welcher *Kakothelin* genannt worden ist, analysirte so erhielt er folgende Resultate: Kakothelin.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 463. XXIV, 314.

	Gefunden		Berechnet
C^{21}	51,3	51,5	51,4
H^{11}	4,6	4,4	4,5
N^{2}	11,2	11,2	11,4
O^{10}	32,9	32,9	32,7,

welche mit der Formel $C^{21}H^{11}N^{2}O^{10}$ übereinstimmen. Er glaubt darin eine Bestätigung der dabei stattfindenden Bildung und Entwickelung von salpetrigsaurem Aethyloxyd zu erkennen, weil 2 Atome Kakothelin + 1 Atom salpetrigsaures Aethyloxyd = 1 Atom Brucin + 3 Atome $\dddot{N}$ und 1 Atom $\dot{H}$.

Das Kakothelin ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol. Im zerstreuten Lichte wird es, selbst in einem verschlossenen Gefässe bald braun an der Oberfläche. Von Ammoniak wird es mit gelber Farbe aufgelöst, die Lösung färbt sich im Sieden zuerst grün und darauf braun. Einmal setzte sich aus dieser Lösung ein gelber Körper ab, der in Wasser und in Alkohol unlöslich war. Er löste sich in Salzsäure auf und diese Lösung setzte eine gelbe Gallert ab, so wie sie auch mit Ammoniak und mit Platinchlorid gelbe Niederschläge gab.

Rosengarten[1]) hat unter Liebig's Leitung ebenfalls darüber Versuche angestellt. Er versuchte nicht, aus dem Gase, welches sich bei der Behandlung des Brucins mit Salpetersäure entwickelt, etwas zu condensiren, sondern anstatt dessen machte er eine absolute Bestimmung der Quantität des Gases, welches dabei erhalten wird, und des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff, welcher in dem Gase enthalten ist. Dabei fand er, dass die relativen Aequivalentzahlen für diese Grundstoffe mit C : H = 4 : 6,38

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 111.

ausgedrückt werden, ein Verhältniss, welches von dem bedeutend abweicht, welches stattfinden muss, wenn das Gas salpetrigsaures Aethyloxyd seyn soll.

Rosengarten reinigte das Kakothelin durch Auflösen in einem mit Salpetersäure sehr sauer gemachten Wasser, woraus es dann in schönen gelben Prismen anschoss, welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden	
C	51,57	51,50
H	4,75	4,80
N	12,69	—
O	30,90	—

Dieses Resultat entspricht nahezu dem, was Laurent's Formel voraussetzt, aber es weicht um 1 Proc. Stickstoff davon ab.

Setzt man Ammoniak zu der Lösung des Kakothelins in Salpetersäure und nachher salpetersaures Silberoxyd so bekommt man einen flockigen detonirenden Niederschlag, worin sich jedoch ein variirender Gehalt an Silber fand.

Durch Behandlung des Brucins mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man nach Rosengarten ein Destillat, welches eigenthümlich riecht und welches salpetersaures Silberoxyd reducirt. Es ist darin weder Aldehyd noch Formylsäure enthalten.

Brucin mit Brom.

Setzt man eine Lösung von Brom in Alkohol zu einer Lösung von schwefelsaurem Brucin-Ammoniumoxyd in Wasser, so scheidet sich, wie Laurent[1]) gefunden hat, ein harzartiger Körper ab. Wenn dann auf diese Weise $\frac{1}{4}$ des Brucins in Harz verwandelt worden ist, so wird dieses abfiltrirt und die Flüssig-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV. 314.

keit mit Ammoniak ausgefällt. Der Niederschlag wird nun in schwachem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit schwachem siedendem Spiritus so wie auch mit siedendem Wasser vermischt, wodurch ein Niederschlag entsteht, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Dieser Niederschlag bildet kleine, schwach gefärbte Krystallnadeln, welche Laurent *Brucine bromée* nennt. Nach der damit ausgeführten Analyse auf den Gehalt an Brom glaubt er, dass sie der Formel $C^{48}H^{25}BrN^{2}O^{8}$ entsprechen und daher ein Brucin sind, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Brom ausgewechselt worden ist. Dieses Brombrucin färbt sich nicht roth durch Salpetersäure.

Dithionigsaures Chinin.

Wetherill[1]) hat das dithionigsaure Chinin untersucht, welches nach Winckler's Angabe erhalten wird, wenn man dithionigsaures Natron zu einer Lösung von Chinin-Chlorammonium setzt, wobei es einen flockigen Niederschlag bildet, der schwerlöslich in Alkohol ist, und welcher nach dem Waschen und neuem Auflösen in warmem Alkohol beim Erkalten in schönen Nadeln krystallisirt, die bei + 100° ihr Krystallwasser verlieren. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde dieses Salz zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefundenes Mittel-Resultat	Berechnet
C^{58}	61,35	61,79
H^{25}	6,72	6,77
N^{2}	8,30	7,59
O^{7}	15,13	15,18
S^{2}	8,50	8,67.

Die daraus abgeleitete Formel für das Chinin = $C^{19}H^{12}NO^{2}$ unterscheidet sich nur durch 1 Doppel-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 150.

dem Wasserstoff von der, welche Laurent (s. den vorigen Jahresbericht, S. 284) aufgestellt hat. Es scheint jedoch, dass das hier analysirte Salz ein basisches ist, und dass, wenn wir das Chinin mit $C^{19}H^{9}O^{5}Ak$ = *qu*Ak ausdrücken, die Formel dafür $qu\dot{A}m\ddot{\bar{S}}$ + *qu*Ak wird.

Phosphorsaures Chinin.

Anderson[1]) hat Chinin in warmer Phosphorsäure aufgelöst und aus der Lösung beim Erkalten das phosphorsaure Salz in Nadeln krystallisirt erhalten. Dieses Salz, welches in Folge der Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, nachdem es bei + 100° getrocknet worden war, so zusammengesetzt gefunden wurde, dass es der Formel $qu\dot{A}m^{3}a\ddot{\ddot{P}}$ entspricht, ist für das Atomgewicht des Chinins sehr aufklärend. In Betreff desselben sind wir nämlich unsicher geblieben, ob es zu $C^{19}H^{11}NO^{2}$ oder zu $C^{38}H^{22}N^{2}O^{4}$ (die ältere Annahme, dass es 20 und 40 Atome Kohlenstoff enthalte, ist gewiss fehlerhaft) angenommen werden müsse. Aber der Gehalt an Kohlenstoff, welchen Anderson in diesem Salz gefunden hat = 61,85 Procent entspricht fast völlig 57 Atomen (= 3 × 19), welche mit 1 Atom Phosphorsäure in die Verbindung eintreten. Was den Gehalt an Wasserstoff in dem Alkali anbetrifft, so kann natürlicher Weise die Analyse des phosphorsauren Salzes darüber keine sichere Aufklärung geben, so dass demnach noch darin eine Unsicherheit übrig geblieben ist, ob das Chinin als nach der Formel $C^{19}H^{12}NO^{2}$ oder nach $C^{19}H^{11}NO^{2}$ zusammengesetzt betrachtet werden muss.

Das krystallisirte neutrale phosphorsaure Chinin-Ammoniumoxyd enthält ausserdem 6 Atome Wasser

1) Chem. Soc. Quarterly Journal, I, 58.

welche weggehen, wenn man es bis zu + 100° erhitzt. Einmal bekam Anderson ein Salz, welches 12 Atome Krystallwasser enthielt. — Winckler[1]) scheint ein Salz mit 3 Atomen Wasser erhalten zu haben.

Chinin-Rhodanammonium.

Dollfus[2]) giebt an, dass er bei den Versuchen zur Darstellung von Chinin-Rhodanammonium kein reines Salz hätte bekommen können, weil dabei zwei Salze, ein gelbes harzähnliches und ein anderes weisses gebildet wurden, welche zusammen krystallisiren und nicht getrennt werden können.

Chinin-Cyanammonium mit Eisencyanür.

Dollfus[3]) hat das Doppelsalz von Chinin-Cyanammonium und Eisencyanür analysirt und dasselbe nach der Formel $qu\mathrm{Am}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{y} + \mathrm{Fe}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{y} + 2\dot{\mathrm{H}}$ zusammengesetzt gefunden.

Vermischt man eine concentrirte Lösung von Chinin-Chlorammonium mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Kaliumeisencyanid, so erhält man einen goldgelben krystallinischen Niederschlag, welcher bei + 100° nichts an Gewicht verliert.

Cinchonin-Chlorammonium.

Laurent[4]) hat bei der Krystallisation von Cinchonin-Chlorammonium aus einer Lösung desselben in Alkohol das Salz in Gestalt von Tafeln mit rhombischer Basis und abgestumpften Ecken erhalten. Dieses Salz löst sich leicht in Wasser auf, aber weniger leicht in Alkohol, und es reagirt sauer auf Lackmuspapier. Bei der Analyse hat er es zusammengesetzt gefunden aus:

---

1) Buchn. Repert. XLIX, 23.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 215.
3) das. p. 227.
4) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 303.

	Gefunden	Berechnet
C^{19}	62,00	62,14
H^{12}	6,66	6,52
N	—	7,63
Cl	19,36	19,30
O	—	4,36,

was der Formel $C^{19}H^{8}O + NH^{4}Cl$ = *cin*AmCl entspricht.

Cinchonin-Rhodanammonium.

Dollfus[1]) hat Cinchonin-Rhodanammonium bereitet und er giebt an, dass es in klaren glänzenden Nadeln krystallisirt. Es ist basisch und nach der Formel *cin*AmR + *cin*Ak zusammengesetzt (worin $C^{2}NS^{2}$ durch das R ausgedrückt wird).

Cinchonin-Cyanammonium mit Cyaneisen.

Cinchonin-Chlorammonium giebt mit Wasserstoffeisencyanür einen krystallinischen Niederschlag, zusammengesetzt nach der Formel *cin*AmCy + FeCy + 2Ḣ.

Vermischt man eine Lösung von Wasserstoffeisencyanid mit einer Lösung von Cinchonin-Chlorammonium, so bekommt man einen citronengelben krystallinischen Niederschlag, welcher bei + 100° nichts an Gewicht verliert, und welcher von einer Verbindung des Cinchonin-Ammonium-Eisencyanids mit Wasserstoffeisencyanid ausgemacht wird, entsprechend der Formel 2(3*cin*AmCy + $FeCy^{5}$) + (HCy + $FeCy^{5}$) + 12Ḣ.

Dollfus, welcher das Atomgewicht des Cinchonins doppelt so gross wie ich annimmt, und welcher es daher mit $C^{38}H^{22}N^{2}O^{2} = C^{38}H^{19}NO^{2} + NH^{3}$ repräsentirt, giebt natürlicher Weise diesem entsprechende andere Formeln für die angeführten Verbindungen.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 222. 224.

Cinchonin mit Chlor und Brom.

Laurent[1]) hat Chlor in eine concentrirte Lösung von Cinchonin-Chlorammonium eingeleitet, und er hat dabei Resultate erhalten, welche in theoretischer Beziehung vieles Interesse darbieten. Es bildet sich dabei ein krystallinischer Niederschlag, welchen Laurent *Bichlorhydrate de Cinchonine bichlorée* nennt, und welcher, wenn er wieder in siedendem Wasser aufgelöst, umkrystallisirt und dann in Wasser aufgelöst wurde, eine Lösung gab, worin Ammoniak einen flockigen Niederschlag hervorbrachte, der nach dem Reinigen durch Umkrystallisirung mit Alkohol sowohl in Betreff seiner Eigenschaften als auch in Rücksicht auf den darin gefundenen Gehalt an Chlor = 18,9 Proc. (berechnet = 19,5 Procent) von einer neuen Basis ausgemacht wird = $C^{19}H^{7}ClO + NH^{5}$, d. h., von einem Cinchonin, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Chlor ausgewechselt worden ist. Bei der Analyse des vorhin angeführten Bichlorhydrate de Cinchonine bichlorée hat er folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{19}	51,81	52,25
H^{11}	5,18	5,05
Cl	16,40	16,28
N	—	—
O	—	—

Diesem nach würde man wohl einigen Zweifel über die Basicität der Base hegen können, weil das Salz, welches durch Verbindung derselben mit Chlorwasserstoffsäure gebildet werden müsste, nach der Formel $C^{19}H^{7}ClO + NH^{4}Cl$ zusammengesetzt seyn würde. Ist jedoch Laurent's Analyse richtig, so

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 302.

müssen die Elemente in seiner Formel mit 2 multiplicirt werden, worauf es sich zeigt, dass die rationelle Erklärung $(C^{19}H^{7}ClO + NH^{4}Cl) + (C^{19}H^{8}O + NH^{3})$ = *cin*AmCl + *cin$_{cl}$*Ak[1]) werden muss, d. h. die Chlorammonium-Verbindung von einem durch Chlor metamorphosirten Cinchonin mit reinem Cinchonin, oder mit anderen Worten, ein basisches Salz welches (wenn man das metamorphosirte Cinchonin mit Chlorcinchonin ausdrückt) Cinchonin-basisches Chlorcinchonin–Chlorammonium genannt werden muss. Natürlicherweise bleibt die Formel *cin*AmCl + *cin$_{cl}$*Ak doch eben so richtig und vielleicht noch richtiger, wie die andere, in welchem Fall die Verbindung ein chlorcinchoninbasisches Cinchonin-Chlorammonium wäre.

Dass diese Erklärungsweise die richtige ist, und dass eine Base von der Zusammensetzungsweise $C^{19}H^{7}ClO + NH^{3}$ = *cin$_{cl}$*Ak existirt, folgt auch aus der Zusammensetzung des blassgelben Niederschlags, welcher erhalten wird, wenn man Platinchlorid zu einer Lösung von *cin$_{cl}$*AmCl + *cin*Ak setzt, indem er nach einer Bestimmung des Gehalts an Platin und an bei + 180° daraus weggehendem Wasser (gefunden wurden nämlich 25,0 Pt und 2,4 $\dot{H}$, während die Rechnung 24,84 Pt und 2,27 $\dot{H}$ giebt) von *cin$_{cl}$*AmCl + $PtCl^{2}$ + $\dot{H}$ ausgemacht wird.

Chlorcinchonin-Bromammonium wird erhalten,

---

1) Im Folgenden will ich der Kürze wegen das durch Chlor theilweise metamorphosirte Cinchonin mit *cincl*Ak bezeichnen. Die Metamorphose betrifft, wie wir sehen, nur den Paarling von dem mit Ammoniak verbundenen Antheile. Das durch Brom umgesetzte Cinchonin will ich mit *cinbr*Ak bezeichnen.

wenn man Chlorcinchonin-Ammoniak, $C^{19}H^{7}ClO$ + NH^{5} mit Bromwasserstoffsäure behandelt. Das gebildete Salz krystallisirt in derselben Form, wie das Cinchonin-Chlorammonium, und wird nach einer Bestimmung des Gehalts an Brom darin, welcher = 30,2 Procent gefunden wurde, während die Rechnung 30,4 giebt, mit der Formel *cin~cl~*AmBr ausgedrückt.

Behandelt man Cinchonin-Chlorammonium, *cin*AmCl, mit Brom, so scheidet sich in kurzer Zeit ein Körper ab, welcher nach dem Auswaschen mit kalten Alkohol, um einen Ueberschuss an Brom daraus wegzunehmen, von 2 Verbindungen ausgemacht wird, nämlich A: Die Brom- (und Chlor-) Verbindung von Bromcinchonin-Ammonium mit der Brom- (und Chlor-) Verbindung von Cinchonin-Ammonium zu gleichen Aequivalenten (Laurent's Bibromhydrate oder Bichlorhydrate de Cinchonine bromée) und B: Die Brom- (und Chlor-) Verbindungen (nämlich 3 Atome von der Verbindung des Bromcinchonin-Ammoniums mit 1 Atom von der Brom- (und Chlor-) Verbindung) des Cinchonins-Ammoniums (Laurent's Bibromhydrate oder Bichlorhydrate de Cinchonine ¾ bromée). Die Salze, welche in dem Verbindungs-Verhältnisse A enthalten, sind in siedendem Alkohol löslich, während diejenigen, welche in dem Verbindungs-Verhältnisse B vorkommen, sich darin fast nicht auflösen. Man zieht daher das Ungelöste mit siedendem Alkohol aus und fällt mit Ammoniak, wodurch man einen Niederschlag bekommt, welcher von *cin*Ak + *cin~br~*Ak ausgemacht wird (gefunden wurden darin 59,3 Kohlenstoff und 5,6 Wasserstoff, während die Rechnung C = 61,3 und H = 5,6 giebt), und welcher beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure ein Salz giebt, zusammengesetzt nach der Formel *cin~br~*AmCl + *cin*AmCl (gefunden

wurden darin 15,4 Chlor, während die Rechnung 15,9 verlangt), und dieses Salz bildet mit Platinchlorid eine Verbindung, welche nach der Formel $(cin_{br}AmCl + PtCl^2) + (cinAmCl + PtCl^2)$ zusammengesetzt ist (gefunden wurden darin 24,2 Procent Platin, während die Rechnung 24,5 Proc. fordert).

Was bei dem Auskochen mit Alkohol unaufgelöst bleibt, wird mit siedendem Wasser behandelt und die Lösung in diesem mit Ammoniak ausgefällt. Es bildet sich dadurch ein weisser voluminöser Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen, Trocknen und Auflösen in siedendem Alkohol beim Erkalten in Nadeln krystallisirt. Es schmeckt schwach bitter, bläut Reactionspapier und ist nach der Formel $3cin_{br}Ak + cinAk$ zusammengesetzt (gefunden wurden darin 55,45 Proc. Kohlenstoff, 5,18 Proc. Wasserstoff und 28,30 Proc. Brom, während die Rechnung 55,3 Proc. Kohlenstoff, 5,0 Proc. Wasserstoff und 29,1 Proc. Brom giebt).

Setzt man Chlorwasserstoffsäure zu einer Lösung von $3cin_{br}Ak + cinAk$ in siedendem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten ein Salz in rhombischen Tafeln ab, welches nach der Formel $3cin_{br}AmCl + cinAmCl$ zusammengesetzt ist (gefunden wurden darin 14,5 Procent Chlor, während die Rechnung 14,6 Procent fordert), und welches mit Platinchlorid eine Verbindung bildet, welche der Formel $(3cin_{br}AmCl + PtCl^2) + (cinAmCl + PtCl^2) + 4\dot{H}$ entspricht (gefunden wurden darin 23,0 Proc. Platin, während die Formel 23,4 Proc. verlangt). Laurent hat für diese Salze die folgenden Formeln gegeben: $C^{19}H^{4\frac{1}{2}}Br^{\frac{1}{2}}N^2O + 2HCl$ und $C^{19}H^{4\frac{1}{2}}Br^{\frac{1}{2}}N^2O + 2HCl + PtCl^4 + \dot{H}$, worin die Anzahl der Atome mit 4 multiplicirt wer-

den muss, um sie dann in andere Formen zu verwandeln, wenn sie eine rationelle Bedeutung bekommen sollen.

Laurent führt zuletzt an, dass wenn man Cinchonin-Chlorammonium mit Brom behandelt und das dadurch gebildete Product mit siedendem Alkohol auszieht, um zunächst den darin leichter löslichen Theil aufzulösen, sich bei einer neuen Behandlung mit siedendem Alkohol ein Salz auflöst, welches, wenn man es mit Ammoniak ausfällt und den Niederschlag wieder in siedendem Alkohol auflöst, mit Salzsäure ein Salz giebt, welches beim Verdunsten der Lösung in kleinen rhombischen Tafeln anschiesst. Diese Bereitung ist zwar nicht völlig deutlich, aber da er in Folge einer Analyse, bei welcher er 43,6 Proc. Kohlenstoff und 4,47 Proc. Wasserstoff fand (die Rechnung giebt 43,0 Proc. Kohlenstoff und 4,25 Proc. Wasserstoff), zu der Formel $C^{58}H^{45}Br^{5}Cl^{8}N^{4}O^{2}$ gekommen ist, welche mit 2 multiplicirt die rationelle Formel $2 cin_{br}AmCl + cin_{br}AmBr + cinAmBr$ giebt, so glaube ich, dass dieses Salz als ein selbstständiges angenommen werden muss, wiewohl noch eine Unsicherheit in Betreff der Art gefunden werden könnte, nach welcher die Verbindung zu betrachten ist, indem die relativen Atome auch eben so gut mit der Formel $2 cin_{br}AmBr + cin_{br}AmCl + cinAmCl$ ausgedrückt werden können.

Nach den hier jetzt gemachten Mittheilungen scheint es schwieriger zu seyn, den mit dem Ammoniak gepaarten Theil in Cinchonin durch Brom zu zerstören oder richtiger partiell umzusetzen, wie dieses bei Anwendung von Chlor der Fall ist. Es folgt ferner daraus, dass die Bromcinchoninsalze mit den gewöhnlichen Cinchoninsalzen Verbindungen eingehen

und damit Doppelsalze bilden können, worin die ersteren zu ein oder mehreren Atomen gegen die letzteren enthalten sind. Es wäre allerdings von Interesse gewesen, wenn die Untersuchung auch auf das genauere Studium einiger Sauerstoffsalze ausgedehnt worden wäre, und wenn die Producte erforscht worden wären, die sich bilden, wenn man die Einwirkung des Chlors und Broms noch weiter fortsetzt, indem das Studium der Natur von den Paarlingen in den organischen Basen von sehr grosser Wichtigkeit geworden ist, nachdem wir jetzt mit Sicherheit sagen können, dass wir die Ueberzeugung gewonnen haben, dass Ammoniak ein Glied ist, wovon sie ausgemacht werden.

Winckler[1]) hat einige Versuche mit dem von ihm als neu[2]) betrachteten Alkali, dem Chinidin, angestellt, welches in gewissen Chinarinden enthalten seyn soll. Er stellte es durch Reinigung einer grösseren Portion von rohem Chinidin dar, welches er aus der Chinin-Fabrik von Zimmer erhalten hatte. Er behandelte dieses mit Aether, welcher Chinin und einen harzigen Körper auszog. Dann löste er den Rückstand in Alkohol auf, behandelte die Lösung mit Thierkohle und verdunstete die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation, wobei es noch etwas gefärbt anschoss. Durch Auflösen in Schwefelsäure, Fällen der Lösung mit kohlensaurem Natron und Umkrystallisiren des dadurch abgeschiedenen Chinidins mit Alkohol wurde es weiter gereinigt. Chinidin.

Das Chinidin krystallisirt in grossen, glänzenden, vierseitigen Prismen; aber die Krystalle, welche beim

1) Buchn. Repert. XLIX, 1.

2) S. den vorigen Jahresbericht, S. 287.

raschen Anschiessen erhalten werden, erscheinen unter einem Mikroscope als rhombische Tafeln. Es schmilzt beim Erhitzen und kann theilweise sublimirt erhalten werden. Gegen Wasser und Alkohol verhält es sich ähnlich wie Chinin, aber von Aether wird es weit weniger aufgelöst, indem 100 Theile Aether nicht mehr als 0,692 Th. Chinidin auflösen. Beim Erhitzen bis zu + 100° verliert es nichts an Gewicht. Das Chlorplatindoppelsalz und das schwefelsaure Salz haben dieselbe Zusammensetzung, wie die entsprechenden Chininsalze, wiewohl das letztere etwas mehr Krystallwasser zu enthalten scheint, was jedoch von geringen Verschiedenheiten der Verhältnisse abhängen kann, unter welchen die Krystallisation stattfand. Das phosphorsaure Salz war in Betreff der relativen Quantität zwischen Base und Säure mit dem Chininsalze übereinstimmend, aber es enthielt 12 Atome Wasser. Inzwischen haben wir oben gesehen, wie Anderson einmal ein solches Salz auch von Chinin erhalten hat. Das hauptsächlichste Factum, welches für die Selbstständigkeit dieser Base spricht, scheint in seiner geringeren Löslichkeit in Aether zu bestehen, als das Chinin besitzt, so wie auch darin, dass Chinin nicht mit derselben Krystallform wasserfrei erhalten werden kann, wie das Chinidin.

Pseudochinin. Mengarduque[1]) hat in dem Extract einer dem Ursprung nach unbekannten Chinarinde, worin weder die gewöhnlichen Chinabasen noch das von Manzini entdeckte Chinovatin (= Aricin?), enthalten waren, ein neues Alkali gefunden, welches er *Pseudochinin* nennt. Diese Base wird durch ihre starken basischen Eigenschaften charakterisirt, so dass sie selbst Am-

1) Compt. rend. XXVII, 221.

moniak aus seinen Salzen austreibt. In Wasser und in Aether ist sie unauflöslich, aber von Alkohol, besonders in der Wärme wird sie mit Leichtigkeit aufgelöst, und sie schiesst dann daraus in unregelmässigen Prismen an. Sie löst sich in Chlorwasser auf und versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak, so nimmt die Lösung eine rothe Farbe an, während Chinin, wenn man es auf dieselbe Weise behandelt, eine grüne Flüssigkeit bildet. Das schwefelsaure Salz, welches in deutlichen Krystallen anschiesst, die platte an den Enden zugespitzte Prismen sind, reagirt auf Lackmuspapier vollkommen neutral und schmeckt wenig bitter. Das salzsaure Salz kann nicht krystallisirt erhalten werden. Er hat dieses Pseudochinin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	76,6	76,7
Wasserstoff	8,1	8,2
Stickstoff	10,2	10,4
Sauerstoff	5,2	4,7

Fritzsche[1]) hat seine Untersuchungen über die Metamorphosen fortgesetzt, welchen das Harmalin fähig ist. Dieses Mal betreffen sie den Körper, welcher durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harmalin erhalten wird. Er hatte schon früher gezeigt, dass sich dabei ein eigenthümlicher Körper bildet, welchen er Chrysoharmin genannt hatte, welchen Namen er aber jetzt in Folge der vollkommener erforschten basischen Eigenschaften und seiner Bildung aus Harmin, welche auf die Weise vor sich geht, dass sich eine Oxydationsstufe des Stickstoffs mit dem Harma- Nitroharmalidin.

1) Journ. für prâct. Chem. XLIV, 379.

lin vereinigt, während aus diesem Wasserstoff verdrängt wird, in *Nitroharmalidin* verändert.

Das Nitroharmalidin wird zwar durch die directe Einwirkung der Salpetersäure auf Harmalin gebildet, aber da nach beendigter Operation noch unzerstörtes Harmalin und auch Harmin in dem gebildeten Product enthalten ist, so empfiehlt er dasselbe auf folgende Weise darzustellen: 1 Theil Harmalin wird mit 6—8 Theilen 80procentigem Alkohol übergossen, darauf 2 Theile concentrirter Schwefelsäure und, wenn sich alles aufgelöst hat, noch 2 Theile Salpetersäure hinzugesetzt. Das Gemisch wird im Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit kühlt man so rasch wie möglich ab, wobei sich das Nitroharmalidin in Gestalt eines sauren Salzes als hellgelbes Krystallpulver abscheidet. Man sammelt es auf einem Filtrum, entfernt die dunkelbraune Mutterlauge davon durch Waschen mit Alkohol, der mit ein wenig Schwefelsäure versetzt worden ist, löst es vom Filtrum mit lauwarmem Wasser und fällt es aus der Lösung mit einem Alkali, welches im Anfange kalt und tropfenweise zugesetzt werden muss, bis sich ein geringer Niederschlag gebildet hat, den man abfiltrirt. Die nun goldgelbe und bis zu + 40 bis + 50° erwärmte Flüssigkeit, welche mit einigen Tropfen Säure sauer gemacht worden ist, weil sich die Base in der dann alkalischen Flüssigkeit leicht verändert mit Bildung eines dunkel gefärbten Körpers, wird auf einmal mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, wodurch sich das Nitroharmalidin als ein krystallinisches orangegelbes Pulver abscheidet.

Ist das Nitroharmalidin mit Harmalin oder Harmin verunreinigt, so kann es davon gereinigt werden, wenn man es in einem mit schwefliger Säure sehr stark gesät-

tigten Wasser auflöst, was vollständig stattfindet. Aber nach einiger Zeit scheidet sich saures schwefligsaures Nitroharmalidin ziemlich vollständig ab, während die anderen Alkaloide in der Lösung zurückbleiben. Der entstandene Niederschlag wird dann in warmem Wasser aufgelöst, die Lösung durch Filtriren von einem braunen Körper befreit und durch Ammoniak im Ueberschuss ausgefällt.

Unter einem Mikroscope zeigt sich das so bereitete Nitroharmalidin aus prismatischen Krystallen bestehend. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber löslicher in siedendem Wasser, woraus es dann in etwas grösseren Krystallen wieder anschiesst. Von Alkohol wird es, besonders in der Wärme leichter aufgelöst, als Harmalin und Harmin, und es schiesst daraus mit dunkel orangegelber Farbe an. In Aether löst es sich wenig aber der Aether fällt es nicht aus einer Lösung in Alkohol. Von ätherischen Oelen wird es in der Wärme in Menge aufgelöst und beim Erkalten scheidet es sich wieder daraus ab. Die Salze davon sind gelb. Fritzsche fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden				Mittel	Berechnet
C^{27}	60,37	61,84	61,02	61,45	61,19	61,172
H^{15}	5,01	5,22	5,19	5,14	5,14	4,893
N^{3}	14,61	14,95	16,24	—	15,27	15,839
O^{6}	—	—	—	—	—	18,096.

Nach diesen Resultaten ist die rationelle Zusammensetzung, wie wir aus den Salzen erfahren werden, $= C^{27}H^{10}N^{2}O^{6} + NH^{3} =$ *nihld*Ak. Ob aber der Paarling darin selbst als der Formel $C^{27}H^{10}NO^{5} + \bar{N}$ entsprechend angesehen werden muss oder nicht, dürfte noch nicht entschieden werden können.

Nitroharmalidin - Chlorammonium, *nihld* Am Cl,

schiesst beim Erkalten in prismatischen Krystallen an, wenn man die Base in Alkohol auflöst und die warme Lösung mit Salzsäure im grossen Ueberschuss versetzt, oder wenn man eine Lösung von dem essigsauren Salze mit überschüssiger Salzsäure vermischt. Die Analyse davon gab folgende Resultate:

	Mittel	Berechnet
*nihld*Ak	87,11	87,915
HCl	12,14	12,085

Nitroharmalidin-Platinchlorid, *nihld*AmCl + $PtCl^2$, fällt hellgelb, flockig und unkrystallinisch nieder, wenn man Platinchlorid zu einer Lösung von Nitroharmalidin-Chlorammonium setzt. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit dunkler und nimmt eine sternförmig krystallinische Textur an. Bei der Analyse wurden darin nach einem Mittel der Resultate gefunden: 34,21 Proc. Kohlenstoff, 3,08 Proc. Wasserstoff und 21,09 Proc. Platin, während die Rechnung 34,435 Proc. Kohlenstoff, 2,966 Proc. Wasserstoff und 20,918 Platin giebt.

Mit Quecksilberchlorid bildet es ein analoges Doppelsalz, welches sich zuerst unkrystallinisch abscheidet, aber nachher Krystalltextur annimmt. Aus einer warmen Lösung setzt es sich in grösseren nadelförmigen Krystallen ab.

Die Verbindungen des Jods und Broms mit Nitroharmalidin-Ammonium scheiden sich in krystallinischer Form ab, wenn man ein alkalisches Jodür oder Bromür zu essigsaurem Nitroharmalidin-Ammoniumoxyd setzt.

Nitroharmalidin-Cyanammonium scheint nicht für sich zu existiren, weil die Base, wenn man sie mit Cyanwasserstoffsäure behandelt, mit dieser eine analoge Verbindung einzugehen scheint, wie die, welche

bereits unter dem Namen Hydrocyanharmalin bekannt ist. Dagegen scheint es in Verbindung mit Eisencyanür und Eisencyanid zu existiren, denn wenn man Kaliumeisencyanür zu einem Nitroharmalidinsalz setzt, so bildet sich nach einiger Zeit ein hellbrauner, nadelförmiger Niederschlag, und durch Kaliumeisencyanid scheidet sich zuerst ein ölähnlicher Niederschlag ab, welcher aber bald nachher Krystallform annimmt und in ein gelbes Krystallpulver übergeht.

Nitroharmalidin-Rhodanammonium schlägt sich mit hellgelber Farbe nieder und ist schwer auflöslich.

Schwefelsaures Nitroharmalidin - Ammoniumoxyd. Das *neutrale Salz* fällt krystallinisch nieder und es ist leicht löslich, weshalb man es nur schwierig rein bekommen kann. Das *saure Salz* dagegen, welches der Formel *nihld*ȦmS̈ + ḢS̈ entspricht, indem die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet
1 Atom *nihld*Ak	72,77	72,998
2 Atome S̈	21,98	22,049
2 — Ḣ	—	4,953,

wird erhalten, wenn man die Base in mit vieler Schwefelsäure sauer gemachtem Alkohol auflöst, worauf es beim Erkalten daraus anschiesst, oder wenn man die Base mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure behandelt und die braunrothe Lösung in kaltes Wasser tropft, wobei es krystallinisch niederfällt.

Schwefligsaures Nitroharmalidin - Ammoniumoxyd ist schwer löslich, besonders in Wasser, welches schweflige Säure enthält.

Salpetersaures Nitroharmalidin - Ammoniumoxyd setzt sich krystallinisch ab, wenn man die Base in warmer verdünnter Salpetersäure auflöst. Insbeson-

dere schwer löslich ist es in Wasser, welches viele Salpetersäure enthält.

Kohlensaures Nitroharmalidin-Ammoniumoxyd kann nicht in fester Form erhalten werden; es scheint jedoch zu existiren, aber in Auflösung, weil sich die Base in Kohlensäure-haltigem Wasser auflöst.

Oxalsaures Nitroharmalidin-Ammoniumoxyd ist leicht löslich und schlägt sich daher auch nicht nieder, wenn man Oxalsäure im Ueberschuss zu der Lösung desselben setzt. Beim Verdunsten der Lösung wird es krystallinisch erhalten.

Essigsaures Nitroharmalidin-Ammoniumoxyd ist ebenfalls leicht löslich und kann krystallisirt erhalten werden.

Saures chromsaures Nitroharmalidin-Ammoniumoxyd scheidet sich ab, gleichwie das entsprechende Harmalinsalz, anfangs in Gestalt von ölartigen Tropfen, die allmälig eine krystallinische Textur annehmen. In kaltem Wasser ist es schwer auflöslich, aber in warmem löst es sich leichter auf. Gleichwie die entsprechenden Salze von Harmalin und von Harmin, wird auch dieses Salz beim Erhitzen zersetzt, aber gewaltsamer, und es bildet sich dabei ein basischer Körper, welcher jedoch noch nicht genauer studirt worden ist.

Anilin-Platin-Verbindungen. Raewsky[1]) hat im Allgemeinen angegeben, dass Anilin mit Platin analoge Verbindungen bilden kann, wie die, welche von Ammoniak beobachtet worden sind. Er hat demnach hervorgebracht: 1. Platinchlorür-Anilinammoniak = $C^{12}H^{4}AkPtCl$, welches eine violette Farbe besitzt und, übereinstimmend mit dem ungepaarten Magnus'schen Platinchlorür-Ammoniak,

1) Compt. rend. XXVI, 424.

mehrere isomerische Modificationen zu haben scheint. 2. Die Verbindung = $C^{12}H^{4}AdPt + C^{12}H^{4}AmCl$, welche ein rosafarbiges Salz ist, entsprechend der Chlorverbindung von Reiset's Base. 3. Anilin-Ammonium-Platinchlorür = $C^{12}H^{4}AmCl + PtCl$, welches krystallinisch und granatfarbig ist.

Anilide. Chlorcyanilid.

Laurent[1]) hat gefunden, dass wenn man Anilin in der möglichst geringsten Menge Alkohol auflöst und die Lösung in der Wärme mit Wasser und pulverisirtem festen Chlorcyan behandelt, sich sogleich ein weisser pulverförmiger Niederschlag bildet, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser und darauf mit Alkohol und getrocknet in Wasser unauflöslich ist, und aus seiner Lösung in warmem Alkohol sich in glänzenden Blättern wieder absetzt, und welcher durch Schmelzen krystallisirt erhalten werden kann. Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C^{30}	60,80	60,80
H^{12}	4,12	4,03
Cl	11,80	11,90
N^{5}	23,28	23,27

welche mit der Formel $C^{30}H^{12}ClN^{5}$ übereinstimmen. Da die Bildung desselben aus Chlorcyan und Anilin nach dem Schema:

$$C^{6}N^{5}Cl^{5} + 4C^{12}H^{7}N = C^{20}H^{12}ClN^{5} + 2(C^{12}H^{4}AmCl)$$

Chlorcyan. Anilin. Chlorcyanilid. Anilin-Chlorammonium.

in so fern allerdings dem bis jetzt wenig erforschten aber doch sogenannten Chlorcyanamid ähnlich ist, welches durch folgendes Schema erklärt wird:

$$C^{6}N^{5}Cl^{5} + 4NH^{5} = (C^{6}N^{5}Cl + Ad) + 2AmCl,$$

Chlorcyanamid.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 97.

so hat er geglaubt, den neuen Körper *Chlorcyanilid* nennen zu müssen.

Erhitzt man diesen Körper stärker als bis zum Schmelzen, so verliert er Chlorwasserstoffsäure (deren Quantität = 11,8 gefunden wurde, während die Rechnung 12,2 verlangt), er nimmt dabei ein grünliches Ansehen an, und er ist dann nach der Formel $C^{30}H^{11}N$ zusammengesetzt.

Anilin-Ammelin.

Wird das Chlorcyanilid mit kaustischem Kali behandelt, so löst es sich langsam auf, und sättigt man dann die Flüssigkeit mit Salpetersäure, so schlägt sich ein flockiger Körper daraus nieder, welcher in schwächer Salpetersäure auflöslich ist, und welchen Laurent *Anilin-Ammelin* nennt, ungeachtet die Analyse (welche 62,6 Kohlenstoff und 4,6 Wasserstoff gab, während die Rechnung 64,5 Kohlenstoff und 4,6 Wasserstoff fordert) ziemlich bedeutend im Gehalt an Kohlenstoff abweicht, wenn man ihn nach der Formel $C^{30}H^{13}N^{5}O^{2}$ berechnet. Laurent glaubt jedoch, eine solche Zusammensetzung annehmen zu können, weil dann die Bildung desselben aus Chlorcyanilid nach dem Schema:

$$C^{30}H^{12}ClN^{5} + \dot{K}\dot{H} = C^{30}H^{18}N^{5}O^{2} + KCl$$

der Entstehung von Ammelin unter denselben Umständen aus Chlorcyanamid nach dem Schema:

$$C^{6}H^{4}ClN^{5} + \dot{K}\dot{H} = C^{6}H^{5}N^{5}O^{2} + KCl$$

ganz analog wird.

Behandelt man Anilin mit Fluorkieselgas, so absorbiren 59,5 Theile Anilin nach den Versuchen von Laurent und Delbos 40,5 Theile Fluorkieselgas. Es bildet sich dabei eine weisse sich etwas ins Gelbe ziehende Masse, welche sich, nachdem sie mit Alkohol ausgekocht, ausgepresst und getrocknet worden

ist, vollständig sublimiren lässt, worauf sie eine weisse leichte Masse bildet. Behandelt man sie nachher mit Bleioxyd und erhitzt man sie nach dem Durchfeuchten mit einigen Tropfen Salpetersäure, nachdem sie vorher nur mit Bleioxyd zur Verflüchtigung des grössten Theils von Anilin erwärmt worden war, so hat es sich herausgestellt, dass 1 Gramm Anilin dabei 0,432 Grammen an Gewicht zugenommen hat. In Folge dieses Resultats so wie auch des darin gefundenen Gehalts an Kohlenstoff = 39,54 bis 39,50 und an Wasserstoff = 4,40 und 4,40 glaubt Laurent, dass die Verbindung nach der Formel $C^{48}H^{55}N^{4}FlS^{4}O^{6}$ zusammengesetzt sey, und er nennt sie *Fluorsilicanilid*, indem er den Ursprungs des Sauerstoffs davon ableitet, dass die Elemente von Wasser bei der Behandlung mit einem wasserhaltigen Alkohol eingetreten seyen. Mir scheint jedoch, dass diese Verbindung noch wenig erforscht ist, und dass sie also noch mehrfacher Untersuchungen bedarf, ehe sie mit Sicherheit erklärt werden kann.

Theoretische Ansichten über chemische Formeln.

Nach beendigter Darstellung dieser Thatsachen geht Laurent zu einer kurzen Kritik über die Aufstellung von Formeln, wie sie die Chemie darbietet, über. Er scheint dabei nur den empirischen Formeln einen völligen Werth einzuräumen, d. h. solchen Formeln, welche nur die wechselseitigen procentischen Gewichte der Bestandtheile in einer Verbindung angeben. Alle übrigen, besonders die dualistischen, scheinen ihm mit einer Menge von in sich einschliessenden Hypothesen und Conjectionen behaftet zu seyn, welche häufigst nicht durch die Reactions-Verhältnisse der Verbindungen gerechtfertigt werden. Nachdem er die Ansicht der Dualistiker über den Unterschied zwischen Ammoniak und Am-

monium als nicht consequent durchgeführt und entwickelt erklärt hat, weil sie in diesem Fall gezwungen würden (was sie aber doch nicht gethan haben sollen), für Anilin, Morphin etc. ein Anilium, Morphium u. s. w. anzunehmen, bezeichnet er die Krystallform, Farbe und einige wenige andere Eigenschaften als nur diejenigen Verhältnisse, welche bei einer Verbindung als wesentlich in Ueberlegung gezogen werden müssten. Inzwischen geht er doch selbst bald auf den Cardinal-Punkt der Dualistiker ein, indem er bemerkt, dass in allen Verbindungen ein verbrennender und ein verbrennlicher Körper vorhanden sey, welche bei allen Theorien beachtet werden müssten. Um dann die theoretischen Formeln und Nomenklatur der Dualistiker und Verfasser von Paarlingen zu vermeiden, macht er einen neuen Vorschlag, welcher frei von diesen Mängeln seyn soll. Dabei muss man sich jedoch damit bekannt machen, dass Multipla von gewissen Körpern, wie $C\bar{H}$, $\bar{N}\bar{H}^5$ u. s. w., eine ursprüngliche Verbindung nicht auf eine solche Weise afficiren, dass sie dadurch bedeutend modificirt wird. Als Beispiele werden angeführt:

Wasserstoffchlorür	$\bar{Cl}\bar{H}$	Methyl-Wasserstoffchlorür	$\bar{Cl}\bar{H}$ $(C^2\bar{H}^2)$
Platinchlorür	$\bar{Cl}Pt$		
Ammoniakalisches Wasserstoffchlorür	$\bar{Cl}\bar{H}$ $(\bar{H}^5\bar{N})$	Aethyl-Wasserstoffchlorür	$\bar{Cl}\bar{H}$ $(2C^2\bar{H}^2)$
Ammoniakalisches Platinchlorür	$\bar{Cl}Pt$ $(\bar{H}^5\bar{N})$	Aethyl-Platinchlorür	$\bar{Cl}Pt$ $(C^2\bar{H}^2)$
Biammoniakalisches Platinchlorür	$\bar{Cl}Pt$ $(2\bar{H}^5\bar{N})$		
Essigsaurer Wasserstoff	$C^4O^4\bar{H}^5\bar{H}$	Ammoniakalisches essigs. Kupfer	$C^4O^4\bar{H}^5Cu$ $(\bar{H}^5\bar{N})$

Essigsaures Kalium	$C^4O^4H^5K$	Arseniakalischer essigsaurer Wasserstoff	$C^4O^4H^5H$ (H^5As)
Ammoniakalischer essigs. Wasserstoff	$C^4O^4H^5H$ (H^5N)	Arsenikalisches essigsaur. Kalium	$C^4O^4H^5K$ (H^5As)

Hierbei will ich als Beispiele von Formeln in anderen Richtungen aus seiner Abhandlung anführen, dass wenn wir essigsaures Ammoniumoxyd mit $C^4H^5Am + O^4$ bezeichnen, und durch Abziehen von 2 und 4 Atomen Wasser davon die Formeln für Acetamid und Acetimid hervorbringen, dieselbe auf andere Weise bezeichnet werden müssen, als bis jetzt dafür gebräuchlich ist. Ich will hier einige von seinen Formeln für diese Verbindungen zusammenstellen mit anderen, in welchen auch Valeriansäure und Anilin eingehen:

Essigsaures Ammonium	$C^4H^5Am + O^4$	Valeriansaures Ammonium	$C^{10}H^9Am + O^4$
Essigsaures Anilum	$C^4H^5An + O^4$	Valeriansaures Anilum	$C^{10}H^9An + O^4$
Acetamid	$C^4H^5\bar{A}^2m + O^2$	Valeramid	$C^{10}H^9\bar{A}m + O^2$
Anilacetamid	$C^4H^5\bar{A}^2n + O^2$	Anilvaleramid	$C^{10}H^9\bar{A}n^2 + O^2$
Acetimid	$C^4H^5\bar{A}^4m$	Valerimid	$C^{10}H^6\bar{A}m^4$
Anilacetamid	$C^4H^5\bar{A}^4n$	Anilvaleramid	$C^{10}H^9\bar{A}n^4$.

Ich will hier keine ausführliche Prüfung der Ideen von Laurent liefern, indem es bei der Abfassung eines Jahresberichts nur in Frage kommen kann, die im Laufe des Jahres von Chemikern mitgetheilten Arbeiten summarisch und mit möglichst kurzen Bemerkungen begleitet aufzuführen. Ich will hier nur einige Fragen hinstellen, welche damit im genauesten

Zusammenhang stehen. Man wird gewiss gern einräumen, dass sich bedeutende Schwierigkeiten darbieten, wenn man versucht, durch Formeln die Natur der chemischen Verbindungen zu charkterisiren, aber es muss doch das Ziel der Chemie seyn, derselben allmälig auf die Spur zu kommen, weil die Chemie nur durch eine solche Richtung eine wissenschaftliche Bedeutung bekommen kann. Dieses scheint auch von allen an der Wissenschaft Arbeitenden erkannt worden zu seyn. Durch Anwendung der Atomgewichte von den Elementen, und durch die Anerkennung, dass Verbindungen, wie sich Laurent ausdrückt, aus einem verbrennenden (elektronegativen) und einem verbrennlichen (elektropositiven) Theil zusammengesetzt seyen, werden keine andere Gesetze eingeräumt, als welche schon lange in der Wissenschaft geltend bewiesen worden sind. Sollten wir nun offen bekennen, dass es unmöglich sey, weiter fortzuschreiten? Haben wir nicht Andeutungen und selbst Beweise, dass es Verbindungen von noch zusammengesetzterer Beschaffenheit zu erforschen giebt, als wie uns schon bekannt sind, aber für welche die bereits erkannten Gesetze doch Stich halten? Ist nicht Laurent's Idee, nach welcher C^2H^2 sich in ungleichen Quantitäten mit Wasserstoffchlorür vereinigen und eben dadurch Methyl-Wasserstoffchlorür oder Aethyl-Wasserstoffchlorür bilden kann, ein Versuch zu einer Generalisation, wiewohl von einer solchen Beschaffenheit, dass sie nicht wird Bestand haben können, indem sie Raum lässt für die Vergleichung heterogener Verbindungen, ehe man das Gesetz für die der homogenen erhalten hat? Führt nicht zuletzt seine Theorie, wenn man sie consequent verfolgt, zu demselben Ziel, wie die dualistische, nur

mit dem Unterschiede, dass sie eine Menge von Umständen, welche schon lange aufgeklärt worden sind, verbirgt, anstatt sie darzulegen? Mögen wir gerne Zweifel über Vieles hegen, was wir zu wissen glauben, mögen wir aber auch die bis jetzt erworbenen Kenntnisse offen vorlegen, und nicht den Schatz vergraben, welcher einmal mit so vieler Anstrengung ans Tageslicht gezogen worden ist. Laurent ist nicht derjenige, welcher dabei am wenigsten thätig war, möge er aber künftig nicht derjenige werden, welcher hinter undurchsichtigen Vorhängen verbirgt, was er selbst findet.

In einer späteren Abhandlung haben Laurent und Gerhardt[1]) einige von ihnen ausgeführte Untersuchungen über die Anilide gemeinschaftlich beschrieben.

Eine Säure, welche zu dem Anilin-Ammoniak (Anilin) in demselben Verhältnisse steht, wie Oxaminsäure zu Ammoniak, d. h. eine Oxalsäure, welche Oxanilamid als Paarling enthält, haben sie auf die Weise dargestellt, dass sie Anilin mit einem grösseren Ueberschuss von Oxalsäure 8—10 Minuten lang geschmolzen erhielten. Wird die Masse dann mit Wasser gekocht, so bleibt Oxanilamid ungelöst, während oxanilaminsaures Ammoniumoxyd aufgelöst wird und beim Erkalten in etwas braun gefärbten Krystallen aus der Flüssigkeit anschiesst. In der Mutterlauge bleibt der Ueberschuss von Oxalsäure, ein wenig Oxanilaminsäure und das Anilin-Ammoniumoxydsalz dieser Säure, so wie auch ein wenig Formanilinamid. Oxanilaminsäure.

Die braunen Krystalle von dem oxanilaminsauren

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 163.

Ammoniumoxyd können selbst durch eine 2 bis 3 Mal wiederholte Umkrystallisation nicht farblos erhalten werden. Aber die Säure wird daraus erhalten, wenn man das Salz mit Barytwasser kocht, worauf sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten das Barytsalz der neuen Säure absetzt. Dieses wird dann mit der erforderlichen Quantität Schwefelsäure (von der ein Ueberschuss die Säure zerstört) zersetzt, der gebildete schwefelsaure Baryt abfiltrirt und die Flüssigkeit concentrirt, worauf die Säure daraus in Blättern anschiesst. Bei der Analyse fand er darin C = 58,2 und H = 4,3 (die Rechnung giebt C = 58,2 und H = 4,3), wonach die empirische Zusammensetzung mit der Formel $C^{16}H^{7}NO^{6}$ ausgedrückt wird, welche dann rationell = $C^{12}H^{4}\ddot{C} + Ad\dot{H}\dddot{C}$ wird, d. h. 1 Atom Oxanilinamid ist darin mit 1 Atom wasserhaltiger Oxalsäure gepaart, und das Wasser, welches mit der Oxalsäure verbunden ist, kann durch 1 Atom einer anderen Basis ausgewechselt werden. Laurent und Gerhardt nennen sie *Oxanilsäure*, aber der richtige Name dafür muss *Oxanilaminsäure* heissen. Die Oxanilaminsäure löst sich wenig in kaltem Wasser auf, weit leichter in warmem Wasser, und die Lösung röthet Lackmuspapier. Die Lösung wird nicht durch Kochen zersetzt. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst. In der Wärme zersetzt sie sich unter Entwickelung von Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure, während Oxanilamid gebildet wird, nach der Formel $C^{16}H^{7}NO^{6} = \dot{H}, \dot{C}, \ddot{C}$ und $C^{12}H^{4}NH^{2}\ddot{C}$.

Die oxanilaminsauren Salze sind isomerisch mit den isotinsauren Salzen, und sie entwickeln, gleichwie diese, Anilin, wenn man sie mit Kalihydrat erhitzt. Diese Metamorphose findet selbst theilweise

statt, wenn man sie mit kaustischem Kali oder mit concentrirten Säuren kocht.

Das *neutrale Ammoniumoxydsalz*, $C^{12}H^{4}\ddot{C}\dot{A}dAm\ddot{C}$, gab bei der Analyse C = 52,8 und 52,5 und H = 5,4 und 5,3, während die Rechnung giebt C = 52,7 und H = 5,4. Es wird leicht in schönen Blättern erhalten, welche der freien Säure ähnlich aussehen. Es ist in kaltem Wasser wenig auflöslich, aber sehr leicht löslich in warmem Wasser. Eben so ist es schwer löslich in kaltem aber leicht löslich in warmem Alkohol. *Saures oxanilaminsaures Ammoniumoxyd* = $C^{12}H^{4}\ddot{C}Ad\dot{A}m\ddot{C} + C^{12}H^{4}\ddot{C}Ad\dot{H}\ddot{C}$, worin C = 54,8 und H = 5,0 gefunden wurden, während die Rechnung dafür C = 55,3 und H = 4,9 giebt, schlägt sich nieder, wenn man Chlorwasserstoffsäure zu der Lösung des neutralen Salzes setzt, und den dadurch entstehenden Niederschlag umkrystallisirt. Das neutrale Salz giebt beim Erhitzen bis zu + 190° Ammoniak ab, gleichwie auch das saure Salz; darauf fängt ein Gemenge von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas an zugleich mit ein wenig Anilin wegzugehen, während Oxanilidamid zurückbleibt.

Saures oxanilaminsaures Anilin-Ammoniumoxyd, $C^{12}H^{4}\ddot{C}Ad\dot{A}m\ddot{C} + C^{12}H^{4}Ad\dot{H}\ddot{C}$, worin C = 62,4 — 62,5 — 61,9 und H = 5,0 — 5,0 — 4,9 gefunden wurden, während die Rechnung C = 62,4 und H = 4,9 giebt, ist das Salz, welches beim Erkalten zuerst anschiesst, wenn man Oxalsäure mit Anilin und warmem Wasser behandelt. Es ist jedoch dann braun gefärbt, und muss mehrere Male umkrystallisirt werden, um es farblos zu erhalten. Es bildet dann verwebte, glanzlose Nadeln, die sich wenig im kalten aber leichter in warmem Wasser lösen und de-

ren Lösung sehr sauer reagirt. In der Wärme zer setzt es sich in Oxanilinamid, Wasser, Kohlenoxy und in Kohlensäure. Vermischt man die Lösung des selben mit Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich kein Oxanilaminsäure nieder, sondern aus der Lösung kry stallisirt immer das Salz aus.

Das *neutrale Silberoxydsalz* $C^{12}H^4\ddot{C}Ad\dot{A}g\ddot{C}$, wori 39,8 Procent Silber gefunden wurden, während di Rechnung 39,7 giebt, wird niedergeschlagen, wenn ma salpetersaures Silberoxyd mit dem Ammoniumoxydsal vermischt, und zwar im krystallinischen Zustand Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber von sie dendem Wasser wird es in bedeutender Menge auf gelöst, und beim Erkalten schiesst es daraus wiede in Blättern von unbestimmter Form an.

Das *Kalksalz* $C^{12}H^4\ddot{C}Ad\dot{C}a\ddot{C}$, gab bei der Analys $\dot{C}a = 10{,}8$, während die Rechnung dieselbe Meng verlangt. Es schlägt sich aus nicht gar zu verdünnten Lösungen nieder, wenn man das Ammoniumoxydsalz mit Chlorcalcium vermischt. Nach dem Auflösen in siedendem Wasser setzt sich dieses Salz in nadelförmigen Büscheln nieder, welche gewöhnlich kugelförmig zusammengewachsen sind.

Das *Barytsalz*, $C^{12}H^4\ddot{C}Ad\dot{B}a\ddot{C}$, gab bei der Analyse $\dot{B}a = 29{,}0 - 29{,}3$, während die Rechnung 29,3 fordert. Es schlägt sich nieder, wenn man das Ammoniumoxydsalz mit Chlorbarium vermischt. Es löst sich in vielem siedendem Wasser und setzt sich daraus beim Erkalten in glänzenden Blättern wieder ab, welche sich unter einem Mikroscope als Rhomben ausweisen.

Oxalursäure, Oxurenaminsäure.

Laurent uud Gerhardt haben bei ihrer Untersuchung auf die von Wöhler und Liebig entdeckte

Oxalursäure aufmerksam gemacht. In Betracht, dass diese Säure durch anhaltendes Kochen in Oxalsäure und in Harnstoff zersetzt wird, so wie auch dass sie die Elemente für eine Oxaminsäure-Verbindung enthält, deren Paarling Urenoxyd (C^2HNO^2) ist, werfen sie die Frage auf, ob nicht die Oxalursäure eine *Oxurenaminsäure* sey, d. h. ein Urenoxydoxamid in Verbindung mit Oxalsäure $= C^2HNO^2\ddot{C}Ad + \dot{H}\ddot{C}$ seyn könnte? Was ferner die Parabansäure anbetrifft, so bezweifeln sie deren Natur als Säure, indem diese nur dadurch unterstützt wird, dass man sie bloss mit Silberoxyd hat vereinigen können, so wie auch dadurch, dass sie beim Behandeln mit Ammoniak oxalursaures Ammoniumoxyd giebt, und sie glauben daher, dass die Parabansäure zu der Oxalursäure in demselben Verhältnisse stehe, wie das Camphimid zu der Camphaminsäure. Eine Bestätigung dieser Ansicht haben sie auch in dem Verhalten der Parabansäure gefunden, wenn man sie mit trocknem Anilin erhitzt, indem das Gemisch dann ein krystallinisches Ansehen annimmt, ohne dass sich Wasser entwickelt. Wird die erhitzte Masse dann mit siedendem Alkohol behandelt, um überschüssiges Anilin und Parabansäure auszuziehen, so bleibt ein in Alkohol wenig löslicher Körper zurück, welcher farblos ist und unter einem Mikroscope als ein nadelförmig-krystallinisches Pulver erscheint, welches analysirt wurde, und dabei $C = 52,1$ und $H = 4,3$ gab, während die Rechnung $C = 52,2$ und $H = 4,3$ fordert. Diese Resultate entsprechen der Formel $C^{18}H^9N^5O^6$ und daher einer Verbindung von 1 Atom Oxurenoxydamid mit 1 Atom Oxanilinamid $= C^2HNO^2\ddot{C}Ad\ C^{12}H^4\ddot{C}Ad$. Die Verbindung, welche Laurent und Gerhardt *Oxaluranilid* nen-

nen, die aber nach anderen theoretischen Gründen

Oxurenanilin-amid. *Oxurenanilinamid* heissen muss, wird erhalten, wenn man Anilin zu einer siedenden Lösung von Parabansäure setzt, wobei es sich anfangs darin auflöst, aber nach einigen Augenblicken in Gestalt von krystallinischen Flocken wieder abscheidet. Das Oxurenanilinamid ist unlöslich in siedendem Wasser und fast unlöslich in siedendem Alkohol. Er hat weder Geruch noch Geschmack, zersetzt sich in der Wärme mit Entwickelung von scharfen Dämpfen, welche Cyanverbindungen enthalten. Beim gelinden Erhitzen mit Kali entwickelt es Anilin und Ammoniak. Von concentrirter Schwefelsäure wird es leicht aufgelöst, die Lösung entwickelt beim Erwärmen Kohlenoxyd und Kohlensäure, und kommt dann Wasser hinzu, so bildet sich auch saures schwefelsaures Ammoniumoxyd, und die Lösung giebt mit Chromsäure die für die Anilaminschwefelsäure so characteristische rothbraune Farbe. Dieses wird leicht durch folgendes Schema erklärt:

$$C^{18}H^{9}N^{3}O^{6} + 2\dot{H}\ddot{S} = \underset{\text{Harnstoff}}{C^{2}H^{4}N^{2}O^{2}} + \dot{C} + \ddot{C} + (\dot{H}\ddot{S} + \underset{\text{Anilaminschwefelsäure.}}{C^{12}H^{4}\ddot{S}NH^{2}}$$

$$C^{2}H^{4}N^{2}O^{2} + 2\dot{H} = 2\ddot{C} + 2NH^{3}.$$

Beim Behandeln des Anilins mit Bernsteinsäure erhält man leicht bernsteinsaures Anilin-Ammoniumoxyd, welches in Nadeln anschiesst, die schiefe rectanguläre Prismen sind. Dieses Salz löst sich leicht in Wasser und in Alkohol.

Bisuccinanilin-imid, Succin-anilin. Erhitzt man dagegen pulverisirte Bernsteinsäure in einem Kolben mit einem Ueberschuss von trocknem Anilin, so schmilzt das Gemisch allmälig, wobei Wasser und überschüssiges Anilin weggehen, und

nach 8 — 10 Minuten hat man ein Liquidum, welches beim Erkalten vollständig krystallisirt zu kugelförmig zusammengruppirten grossen Nadeln. Behandelt man dieses Product mit vielem siedenden Wasser, so löst es sich grösstentheils darin auf und beim Erkalten setzen sich aus der Lösung farblose Blätter ab, welche nach dem Umkrystallisiren mit Alkohol bei der Analyse C = 68,6 und H = 5,3 gaben (nach der Berechnung C = 68,6 und H = 5,2), so dass sie von $C^{20}H^{9}NO^{4} = C^{12}H^{4}NH + 2C^{4}H^{2}O^{2}$ ausgemacht werden. Sie sind also das Product der Vereinigung von Anilin-Ammoniak mit Bernsteinsäure, gleichwie das, welches wir bereits von dem ungepaarten Ammoniak mit Bernsteinsäure kennen, von denen wir aber noch nicht wissen, ob es als $NH^{2} + C^{8}H^{3}O^{4}$ oder als $NH + 2C^{4}H^{2}O^{2}$ betrachtet werden muss. Laurent und Gerhardt nennen es *Succinanil*, welcher Name jedoch in Bisuccinanilinamid verändert werden muss. Es hat sich dadurch gebildet, dass 4 Atome Wasser ausgetreten sind, wenn 2 Atome Bernsteinsäure auf 1 Atom Anilin eingewirkt haben. Es schmilzt bei + 155° und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch, ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich leicht in Alkohol und Aether. Kalilauge wirkt nicht darauf ein, aber festes Kalihydrat entwickelt daraus Anilin. Salpetersäure und Salzsäure lösen es mit Leichtigkeit auf. Kaustisches Ammoniak verwandelt es in

Succinanilaminsäure, welche durch Kochen desselben mit verdünntem Ammoniak gebildet wird. Neutralisirt man dann die Flüssigkeit mit Salpetersäure, so setzt sich die Säure in langen Blättern ab, die durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt werden. Bei der Analyse gab die Succinanilamilsäure C = 62,2 —

62,1 und H = 5,9 — 5,8 (nach der Rechnung C = 62,2 und H = 5,7). Die Zusammensetzung entspricht daher der Formel $C^{12}H^4AdC^4H^2O^2 + \dot{H}C^4H^2O^2$, und sie unterscheidet sich von dem Bisuccinanilimid durch 2 Atome Wasser, welche sie mehr enthält. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser auf, aber mehr in warmem Wasser, und die Lösung röthet Lackmuspapier. Alkohol und Aether lösen sie in bedeutender Menge auf und setzen sie im krystallisirten Zustand wieder ab. Sie schmilzt bei + 157° und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich in Wasser und in Bisuccinanilimid, welches letztere sich sublimirt. Von Kali und Ammoniak wird sie aufgelöst, aber beim Erhitzen mit Kali entwickelt sich Anilin.

Succinanilaminsaures Ammoniumoxyd krystallisirt undeutlich und löst sich leicht in Wasser. Die Lösung desselben fällt nicht Chlorcalcium. Dagegen fällt sie Chlorbarium, wenn man die Lösungen concentrirt vermischt, aber das Barytsalz ist leicht löslich. Das Silberoxydsalz, worin 36,2 Procent Silber gefunden wurden (nach der Rechnung 36,0), und welches daher der Formel $C^{12}H^4AdC^4H^2O^2 + \dot{A}gC^4H^2O^3$ entspricht, schlägt sich als ein in Wasser unlösliches Salz nieder, wenn man das Ammoniumoxydsalz mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Das Kupferoxydsalz schlägt sich hellblau nieder und ist unauflöslich. Das Eisenoxydsalz ist hellgelb und schwer löslich. Wird die Lösung eines Salzes dieser Säure mit Mineralsäuren vermischt, so schlägt sich die Succinanilaminsäure im krystallisirten Zustande daraus nieder.

Succinanilinamid, Succinanilid.

Bei der Beschreibung der Bereitung des Bisuc-

cinanilimids haben wir gesehen, dass wenn dasselbe mit kochendem Wasser aus dem Product ausgezogen wird, welches durch Einwirkung der Bernsteinsäure auf Anilin entsteht, ein Körper ungelöst zurückbleibt. Dieser löst sich leicht in siedendem Alkohol und setzt sich beim Erkalten in feinen Nadeln daraus wieder ab. Bei der Analyse wurden darin C = 71,5 und H = 6,2 gefunden (nach der Rechnung C = 71,6 und H = 6,0), was der Formel $C^{56}H^{8}NO^{2} = C^{12}H^{4}AdC^{4}H^{2}O^{2}$ entspricht. Laurent und Gerhardt nennen ihn daher *Succinanilid*, welcher Name jedoch in *Succinanilinamid* verändert werden muss, weil er dadurch gebildet worden ist, dass die Elemente von 2 Atomen Wasser aus dem bernsteinsauren Anilin-Ammoniumoxyd ausgetreten sind. Beim Schmelzen mit Kali entwickelt er Anilin. Er schmilzt bei + 220° und löst sich leicht in Aether auf.

Behandelt man Anilin mit Korksäure und Wasser in der Wärme, so reagiren sie nicht auf einander; die Korksäure löst sich zwar, aber das Anilin bleibt ungelöst und befindet sich wie ein Oel auf dem Boden. Schmilzt man dagegen gleiche Volumen von trocknem Anilin und von geschmolzener Korksäure, so entwickelt sich Wasser, die Säure wird aufgelöst, und wenn man, nachdem die Masse 10 Minuten lang nahe im Sieden erhalten worden ist, ein gleiches Volum Alkohol hinzusetzt, so löst sich dieselbe sogleich auf, aber die Lösung erstarrt bald nachher. Löst man sie nun in siedendem Alkohol auf, und verdunstet man die Lösung zur Krystallisation, so setzen sich glänzende Blätter daraus ab, welche *Suberanilinamid* (*Suberanilid* nach Laurent und Gerhardt) sind, und deren Quantität noch vermehrt wird, wenn man Wasser zufügt. In der Flüssigkeit bleibt haupt-

Suberanilinamid, Suberanilid. Suberanilaminsäure, Suberanilsäure.

sächlich *Suberanilaminsäure* (*Suberanilsäure* nac Laurent und Gerhardt) aufgelöst.

Die Blätter des *Suberanilinamids* scheinen unt einem Mikroscope rectanguläre zu seyn. Sie löse sich wenig in kaltem Alkohol und sind in Wass unauflöslich. Bei der Analyse gaben sie C = 73 und H = 7,5 (nach der Rechnung C 74,1 und H = 7,4); ihre Zusammensetzung entspricht der Form $C^{20}H^{12}NO^{2} = C^{12}H^{4}AdC^{8}H^{6}O^{2}$, woraus folgt, da sich diese Verbindung dadurch gebildet hat, dass Atome Wasser austraten, wenn Korksäure und An lin-Ammoniumoxyd zu gleichen Atomen auf einand einwirkten. Das Suberanilinamid schmilzt bei + 18 und krystallisirt beim Erkalten. Es wird nicht v Ammoniak und siedender Kalilauge angegriffen, lö sich leicht in warmem Alkohol und Aether, entwick Anilin beim Schmelzen mit Kalihydrat. Bei der De stillation giebt es ein Oel, welches beim Erkalten e starrt, während ein Rückstand von Kohle bleibt. De sich dabei bildende Sublimat giebt wohl Blätter nac dem Auflösen in Alkohol, aber diese Blätter erschei nen unter einem Mikroscope von anderer Form a die von Suberanilinamid.

Die *Suberanilaminsäure*, welche hauptsächlich i der Lösung enthalten ist, woraus sich das Suberani linamid abgeschieden hat, wird von etwas eingemeng tem Amid dadurch gereinigt, dass man die Lösun zur Trockne verdunstet und den Rückstand in Am moniak auflöst, wobei das Amid und ein fremde Körper zurückbleiben. Die davon abfiltrirte Flüssig keit wird im Sieden mit Chlorwasserstoffsäure in geringen Ueberschuss versetzt und erkalten gelassen wobei sich dann die Säure in Gestalt eines Oels ab setzt, welches nachher ein krystallinisches Ansehe

nimmt. Die Krystalle erscheinen unter einem Mikroscope als zerschnittene und gezackte Blätter ohne bestimmte Form. Die Analyse der Suberanilaminsäure gab C = 67,5 und H = 7,8 (nach der Rechnung C = 67,5 und H = 7,7), wonach ihre Zusammensetzung der Formel $C^{28}H^{19}NO^{6} = C^{12}H^{4}AdC^{8}H^{6}O^{2} + \dot{H}C^{8}H^{6}O^{3}$ entspricht, und sie ist demnach so zusammengesetzt, dass wenn man 2 Atome Wasser von den Elementen von 2 Atomen wasserhaltiger Korksäure und 1 Atom Anilin abzieht, die neue Säure übrig bleibt. Sie schmilzt bei + 128° und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch. Sie ist unlöslich in kaltem aber etwas löslich in siedendem Wasser, die Lösung reagirt sauer. Sie löst sich in Aether auf, und giebt beim Schmelzen mit Kali Anilin. Bei der trocknen Destillation lässt sie Kohle zurück, während ein dickes Oel überdestillirt, welches Anilin enthält, und behandelt man dieses Oel mit ein wenig Aether, so löst es sich leicht darin auf mit Zurücklassung eines weissen Körpers, welcher sich in vielem siedendem Alkohol und Aether auflöst und sich daraus beim Erkalten krystallinisch wieder absetzt; er ist unlöslich in siedender Kalilauge und in Ammoniak, und giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Anilin, woraus zu folgen scheint, dass er Suberanilamid seyn kann.

Die Suberanilaminsäure löst sich leicht in warmem Ammoniak und das dabei gebildete Ammoniumoxydsalz krystallisirt beim Erkalten in Körnern. Es fällt nicht die Lösung von chlorigsaurer Kalkerde. Das Silberoxydsalz gab bei der Analyse 30,2 Silber (nach der Rechnung = 30,3) wonach es der Formel $C^{12}H^{4}AdC^{8}H^{6}O^{2} + \dot{A}gC^{8}H^{6}O^{3}$ entspricht. Es ist

unlöslich und färbt sich im Lichte violett. Das Kalksalz fällt weiss nieder und ist in warmem Wasser auflöslich. Das Barytsalz verhält sich eben so, und setzt sich aus seiner Lösung in siedendem Wasser beim Erkalten in der Wolle ähnlichen Flocken ab. Das Bleioxydsalz ist unlöslich. Das Kupferoxydsalz, welches hellblau niederfällt, ist ebenfalls unlöslich. Das Eisenoxydsalz ist ein hellgelber Niederschlag.

Biphtalanilimid, Phtalanil. Gegen Phtalsäure (Naphtalinsäure Berzelius) verhält sich das Anilin analog wie Ammoniak. Schmilzt man ein Gemenge von diesen beiden Körpern zusammen, so erstarrt die Masse beim Erkalten, und man kann daraus nach dem Pulverisiren einige fremde färbende Körper ausziehen, worauf ein krystallinischer Körper zurückbleibt, welchen Laurent und Gerhardt *Phtalanil* nennen, welcher Name aber in *Biphtalanilimid* verändert werden muss, weil er, nachdem er durch Destillation und Umkrystallisiren mit siedendem Alkohol gehörig gereinigt worden ist, bei der Analyse C = 75,3 und H = 4,2 (nach der Rechnung C = 75,3 und H = 4 0) gab, und daher nach der Formel $C^{28}H^{9}NO^{4} = C^{12}H^{4}NH + 2C^{8}H^{2}O^{2}$ zusammengesetzt ist, und sich daher das Anilin-Ammoniak zu der Phtalsäure auf dieselbe Weise verhält, wie das Ammoniak zu der Phtalsäure im Biphtalimid (Naphtalimid Berzelius). Die Bildung desselben ist also auch dem Bisuccinanilimid analog, weil die Elemente von 4 Atomen Wasser austraten, wenn 2 Atome Phtalsäure (= $2\dot{H}C^{8}H^{2}O^{3}$) auf 1 Atom Anilinammoniak einwirken.

Das Biphtalanilimid schmilzt bei + 203°, sublimirt sich schon vor dem Schmelzen zu schönen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, und giebt Anilin, wenn man

es mit Kalihydrat schmilzt. Kocht man es mit Ammoniak, so geht es über in

Phtalanilinaminsäure, besonders wenn man ein wenig Alkohol hinzusetzt, welche Säure dann nach einem Zusatz von Salpetersäure beim Erkalten in Blättern anschiesst. Die Phtalanilinaminsäure gab bei der Analyse C — 69,3 und H = 4,6 (nach der Rechnung C = 69,7 und H = 4,6) so dass sie der Formel $C^{28}H^{11}NO^{6} = C^{12}H^{4}AdC^{8}H^{2}O^{2} + \dot{H}C^{8}H^{2}O^{3}$ entspricht, und also die Elemente von 2 Atomen Wasser mehr enthält wie das Biphtalanilimid. Laurent nennen sie *Phtalanilsäure*. Sie löst sich wenig in kaltem aber viel mehr in warmem Wasser, und die Lösung röthet Lackmuspapier. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei + 192°, aber schon bei dieser Temperatur sublimirt sich daraus Biphtalanilimid. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sie Anilin. Ihr Ammoniumoxydsalz fällt salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd, aber weder Chlorcalcium noch Chlorbarium.

Phtalanilinaminsäure. Phtalanilsäure.

Behandelt man wasserfreie Camphersäure mit Anilin, so wirken sie nicht eher auf einander ein, als bis man sie zusammen erhitzt, und es wird dann daraus ein in Alkohol leichtlösliches Product erhalten, woraus beim Behandeln mit Ammoniak *Camphanilaminsäure* (Laurent's und Gerhardt's *Camphoranilsäure*) ausgezogen wird, während *Bicamphanilimid* (Laurent's und Gerhardt's *Camphoranil*) ungelöst zurückbleibt.

Bicamphanilimid, Camphoranil. Camphanilaminsäure, Camphoranilsäure.

Das *Bicamphanilimid* gab bei der Analyse C = 74,3 und H = 7,4 (die Rechnung giebt C = 74,7 und H = 7,4), woraus dafür die Formel $C^{52}H^{19}NO^{4} = C^{12}H^{4}NH2C^{10}H^{7}O^{2}$ folgt, und seine Zusammensetzung entspricht also der des Bicamphimids (Ber-

zelius' Camphimid). Es hat sich also auch auf analoge Weise gebildet, nämlich dadurch, dass bei der Einwirkung von 1 Atom Anilin-Ammoniak auf 2 Atome Camphersäure 4 Atome Wasser ausgetreten sind. Es löst sich leicht in Aether auf und schiesst daraus in Nadeln an, welche sublimirt werden können, ohne dass sie sich zersetzen. Es schmilzt bei + 116°, ist unlöslich in kaltem aber leicht löslich in warmem Alkohol. Von siedendem Wasser wird es etwas aufgelöst, aber leichter wenn man etwas Alkohol hinzusetzt, und es schiesst nachher beim Erkalten in Nadeln daraus an, die zuweilen Zolllang werden. Setzt man ein wenig Ammoniak zu der Lösung in dem Spiritus-haltigen Wasser, so bildet salpetersaures Silberoxyd dann einen Niederschlag, welchen Laurent und Gerhardt als Bicamphanilimid-Silberoxyd betrachten. Durch Kalilauge verändert er sich nicht, aber beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt er Anilin. Durch Kochen mit Ammoniak bildet sich das Ammoniumoxydsalz von

Camphanilaminsäure, welches beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen daraus anschiesst. Dieses Salz kann nicht wohl durch Umkrystallisiren gereinigt werden; setzt man aber Salpetersäure zu seiner Lösung, so schlägt sich die Säure daraus in Flocken nieder, welche, wenn man sie mit warmem Wasser auswäscht, zu einem weichen Harz zusammenbacken. Wird dieses Harz in Ammoniak und Wasser aufgelöst, so kann die Flüssigkeit nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern sie hinterlässt beim Verdunsten zuletzt einen Syrup, woraus ein Theil der Säure niederfällt, wenn man Wasser zusetzt. Kocht man die harzähnliche Säure mit Wasser, so schmilzt sie darin, und setzt man das Kochen fort, so nimmt

sie Krystallstruktur an, und Wasser besonders beim Zusatz von etwas Alkohol zieht im Sieden eine beim Erkalten krystallisirende Säure aus; setzt man dagegen mehr Alkohol zu, so scheidet sich die Säure grösstentheils in Gestalt eines Oels ab, wiewohl der Rest beim weiteren Erkalten in Krystallen. Die Camphanilaminsäure scheint daher zwei isomerische Modificationen zu haben. Bei der Analyse gab sie C = 68,6 — 69,5 und H = 7,7 — 7,6 (Berechnet C = 69,8 und H = 7,6). Sie entspricht daher der Formel $C^{32}H^{21}NO^{5} = C^{12}H^{4}AdC^{10}H^{7}O^{2} + \dot{H}C^{10}H^{7}O^{3}$, und sie enthält daher die Elemente von 2 Atomen Wasser mehr als das Bicamphanilimid. Sie löst sich leicht in Aether. Bei der Destillation wird sie gerade auf in wasserfreie Camphersäure und in Anilin zersetzt. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure giebt sie Kohlenoxyd, und mit Kalihydrat Anilin.

Das Ammoniumoxydsalz der Camphanilaminsäure scheint wie die Säure selbst in zwei Modificationen existiren zu können, einer krystallisirbaren und einer nicht krystallisirbaren. Dieses Salz giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen in Wasser wenig löslichen Niederschlag, worin 28,25 Proc. Silber gefunden wurden (die Rechnung verlangt 28,27 Proc.), der also der Formel $C^{12}H^{4}AdC^{10}H^{7}O^{2} + \dot{A}gC^{10}H^{7}O^{3}$ entspricht. Die Lösung des Ammoniumoxydsalzes wird weder durch Chlorcalcium noch durch Chlorbarium gefällt.

Carbanilaminsäure, Anthranilsäure.

In Folge der von Fritzsche entdeckten Eigenschaft der Anthranilsäure, sich beim Erhitzen in Anilin und in Kohlensäure zu theilen, betrachten Laurent und Gerhardt diese Säure als eine den vorhergehenden Körpern analoge Anilin-Verbindung, und

da die Formel $C^{14}H^{7}NO^{4}$ dafür auch $C^{12}H^{4}Ad\dot{C} + \dot{H}\ddot{C}$ geschrieben werden kann, so glauben sie, dass man sie Carbanilsäure nennen müsse, welcher Name jedoch in diesem Falle nach anderen theoretischen Ansichten in *Carbanilamidsäure* verändert werden muss. Hierbei erinnere ich daran, dass die Verbindung, welche allgemein unter dem Namen kohlensaures Ammoniak bekannt ist $= NH^{3}\breve{C} = 2NH^{3}\breve{C}$ vielleicht richtiger als carbaminsaures Ammoniumoxyd $= Ad\dot{C} + \dot{A}m\bar{C}$ zu betrachten ist.

Schwefelkohlenanilamid.

Laurent und Gerhardt geben als gute Bereitungsmethode des Schwefelkohlenanilamids, $C^{12}H^{4}Ad\acute{C}$ an, dass man ein Gemisch von Anilin und Rhodankalium (Schwefelcyankalium) erhitzt, wobei dann das Amid überdestillirt, während schwefelsaures Ammoniumoxyd gebildet wird. Die Reaction geht nach folgendem Schema vor sich:

$$C^{2}NS^{2}K + 2C^{12}H^{4}NH^{3} + 2\dot{H}\dddot{S} = \dot{K}\dddot{S} + \dot{N}H^{4}\bar{\dddot{S}} + 2C^{12}H^{4}NH^{2}\acute{C}.$$

Das Destillat wird dadurch gereinigt, dass man es in siedendem Alkohol auflöst, woraus dann das Schwefelkohlenanilamid beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättern auskrystallisirt.

Wird eine Lösung von Rhodanwasserstoffsäure und Anilin bis zur Syrupconsistenz verdunstet, und zieht man den erhaltenen Rückstand mit Alkohol aus, so setzen sich daraus beim Erkalten kleine, in Wasser unauflösliche Nadeln ab, welche bei der trocknen Destillation Ammoniak und ein Oel liefern, welches Schwefelkohlenanilamid ist.

Ein Gemisch von Anilin mit etwas Alkohol löst nicht Xanthan- (Ueberschwefelcyan) wasserstoffsäure auf. Erhitzt man aber das Anilin mit dieser Säure,

so schmilzt das Gemenge und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es ist dann unlöslich in Wasser, aber es löst sich in siedendem Alkohol und Aether. Es ist ein Gemenge von Schwefel und einem eigenthümlichen Körper, welcher schwierig zu reinigen ist. Kocht man ihn mit schwachem Kali-haltigem Wasser, so bleibt Schwefel ungelöst, wofern nicht zu viel Kali angewandt worden ist, und neutralisirt man nachher die Lösung mit Salzsäure, so schlägt sich ein eigenthümlicher Körper daraus nieder, jedoch gemengt mit etwas Schwefel. Kocht man denselben mit Alkohol, so schiessen darauf aus diesem beim Erkalten Blätter von schiefwinklichen Parallelogrammen an, welche sich in Aether auflösen.

Theoretische Betrachtungen über Paarlinge.

Laurent und Gerhardt betrachten die hier aufgeführten Verbindungen nach ganz anderen theoretischen Ansichten, als welche von uns für die dabei angegebenen Formeln zu Grunde gelegt worden sind. Ich glaube nicht, alle Formeln, wie sie die erwähnten Chemiker aufgestellt haben, hier anführen zu müssen, sondern ich will davon nur einige Beispiele vorführen. Sie legen dabei dieselben Atomgewichte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, wie Berzelius, zu Grunde, aber mit der Annahme, dass die Metalloxyde, welche Berzelius mit MO bezeichnet (worin M ein Metall bedeutet), eben so wie Wasser zusammengesetzt seyen, dass also die Metalle nur ein halb so grosses Atomgewicht hätten, wie im Uebrigen von mir dafür angewandt wird, und sie stellen für die folgenden Verbindungen die daneben gesetzten Formeln auf, worin

Ammoniak	NH^3	— H^2 bezeichnet wird mit	Ad
Anilin	C^6H^7	— H^2 — — —	An
Harnstoff	CH^4N^2O	— H^2 — — —	Ur

und zwar mit Beibehaltung ihrer Benennungen.

Oxalsäure	$C^2O^4(H^2)$	Neutrale Oxalate	$C^2O^4(M^2)$
Oxaminsäure	$C^2O^3AdH(H)$	— Oxamate	$C^2O^3AdH(M)$
Oxanilsäure	$C^2O^3AnH(H)$	— Oxanilate	$C^2O^3AnH(M)$
Oxalursäure	$C^2O^3UrH(H)$	— Oxalurate	$C^2O^3UrH(M)$

Oxamid $\left.\begin{matrix}C^2H^2O^2\\ Ad^2\end{matrix}\right\}$ Oxaluranilid $\left.\begin{matrix}C^2H^2O^2\\ An\\ Ur\end{matrix}\right\}$

Die im Vorhergehenden angeführten Bernsteinsäure-Verbindungen werden dann mit den folgenden Formeln repräsentirt:

Bernsteinsäure	$C^4H^6O^4$
Succinanilinsäure	$C^4H^6(O^3An)$
Succinanilid	$C^4H^6(O^2An^2)$
Wasserfreie Bernsteinsäure	$C^4H^4O^3$
Succinanil	$C^4H^4(O^2An)$,

und auf ähnliche Weise auch die anderen Verbindungen.

Man kann nicht läugnen, dass diese Formeln dem Auge eine grosse Analogie unter sich darbieten, aber wenn Laurent und Gerhardt sagen, dass ihre Formeln die einzigen seyen, welche, ohne auf Hypothesen zu bauen, über die Paarlinge Rechenschaft geben, wie sie in der Wirklichkeit existiren, so glaube ich, dass sie den Ansichten Anderer, nach welchen ein genaueres Nachforschen zur Entdeckung der Paarlinge in der organisch-chemischen Natur gegenwärtig stattfinden kann und muss, eine zu nahe tretende Beschuldigung gemacht haben. Nach Laurent und Gerhardt sind gepaarte Verbindungen solche, welche durch Vereinigung von zwei Körpern entstehen, unter Abscheidung der Elemente von Wasser, und wo die ursprünglichen Körper wieder gebildet werden, wenn das verlorene Wasser wieder aufgenommen wird, wie dieses z. B.

mit den Amiden, Aniliden und Aetherarten der Fall ist. Was die Sättigungs-Capacität einer gepaarten Verbindung anbetrifft, d. h. die Basicität oder die Quantität von Basis, welche in eine Verbindung eintritt, so haben Laurent und Gerhardt, indem sie jene mit B und die Basicität zweier Körper vor ihrer Verbindung mit b und b' bezeichnen, und, indem sie die Zahlen 0, 1, 2, 3 u. s. w. anwenden, um damit auszuweisen, ob die Verbindung sich mit keiner Basis vereinigt (d. h. neutral ist) oder ob sie einbasisch, zweibasisch oder dreibasisch etc. ist, dieselbe durch die Formel $B = (b + b') - 1$ auszudrücken gesucht, woraus folgen würde, dass eine einbasische Säure nur solche Producte giebt, welche Laurent und Gerhardt neutrale Amide, Anilide, Aetherarten nennen, während zweibasische Säuren einbasische Amid- Anilid- und Aether-Säuren liefern. Laurent und Gerhardt bemerken, dass die Frage über die Sättigung der Säuren mit Basen nicht die in die Verbindung eintretende Anzahl von Atomen betrifft, sondern die Eigenschaften der Körper, und sie geben eine Definition von dem, was ihrer Ansicht nach unter einbasischen und zweibasischen Säuren verstanden werden müsse. Einbasische Säuren nämlich geben weder Aminsäuren noch Aethersäuren, und sie können auch nicht wasserfrei erhalten werden. Sie bilden nur neutrale Verbindungen mit Aethyloxyd und neutrale Amide. 1 Volum von ihren Aethyloxyd-Verbindungen enthält ausserdem immer 1 Volum Alkohol.

Zweibasische Säuren dagegen können nicht bloss neutrale sondern auch saure Aethyloxyd-Verbindungen und Aminsäuren bilden, so wie auch in wasserfreiem Zustande auftreten. In 1 Volum von ihren

Aethyloxyd-Verbindungen sind immer 2 Atome Alkohol enthalten.

Strecker[1]) hat den theoretischen Theil dieser Ansichten genauer geprüft und dabei die Mängel derselben dargestellt, weil Laurent's und Gerhardt's Definition von Paarlingen nicht einmal solche Verbindungen einräumt, welche als solche von ihnen selbst anerkannt werden. Indem Strecker mit B, b und b′ dasselbe bezeichnet, was Laurent und Gerhardt darunter verstehen, und indem er mit n die Anzahl von Wasseratomen ausdrückt, welche bei der Bildung eines Paarlings austritt, giebt er als wahren Ausdruck den folgenden an, unter welchem von denen von Laurent und Gerhardt nur ein specieller Fall gehört, nämlich wo n = 2.

Ich lasse dieser mathematischen Aufstellung der chemischen Verhältnisse in allen Beziehungen ihren Werth, in der Ueberzeugung, dass wir im Besitz von noch gar zu wenigen Thatsachen sind, um unser Wissen schon algebraisch generalisiren zu können, insbesondere da es gerade die einfachsten Paarlinge sind, deren Vorhandensein so deutlich dargelegt werden muss, dass sie als solche allgemein anerkannt werden. Nur dadurch bleibt der Ausgangspunkt für weitere theoretische Ansichten rein, so dass dann zusammengesetztere Verbindungen von einem klareren und allgemeineren Gesichtspunkte aus betrachtet werden können. Inzwischen ist es Strecker geglückt, von seinem Ausgangspunkte die Anwendung der Theorie zu zeigen. Denn als er in Betreff der Hippursäure, wo B = 1, bemerkt hatte, dass sie als eine aus Benzoesäure (b = 1) und fumarsaurem

---

1) Ann. der Chem. und. Pharm. LXVIII, 47.

(b' = 1) Ammoniumoxyd zusammengesetzte Verbindung betrachtet werden kann, woraus 2 Atome Wasser (n = 2) ausgetreten sind:

Hippursäure Benzoesäure Fumarsäure

$$C^{18}H^{9}NO^{6} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{2}O^{4} + NH^{3} - 2\dot{H}$$
$$B = 1 \quad b = 1 \quad b' = 1 \quad n = 2,$$

dass sie aber auch als eine durch die folgenden Factoren bedingte Verbindung angesehen werden kann:

$$C^{18}H^{9}NO^{6} = C^{18}H^{8}O^{8} + NH^{3} - 2\dot{H}$$
$$B = 1 \quad b = 1 \quad b = 0 \quad n = 2,$$

worin $C^{18}H^{8}O^{8}$ eine der Mandelsäure analoge Säure seyn würde, welche unter den folgenden Bedingungen hinzugekommen wäre:

$$C^{18}H^{8}O^{8} = C^{14}H^{6}O^{2} + 2(C^{2}H^{2}O^{4}) + 2\dot{H}$$

Bittermandelöl Ameisensäure,

behandelte er eine Lösung von Hippursäure in Salpetersäure mit Stickoxyd und fand, dass sich dabei Stickgas entwickelte und dass die Hippursäure eine Amid-Verbindung von der Säure $C^{18}H^{8}O^{8}$ ist (übereinstimmend mit dem, was Piria in Betreff des Asparagins gefunden hat), welche Säure sich leicht in Aether auflöst und mit Baryt ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes und in Wasser lösliches Salz giebt, während sie mit Silberoxyd ein in siedendem Wasser lösliches Salz $= \dot{A}gC^{18}H^{7}O^{7}$ bildet, welches beim Erkalten in Nadeln daraus anschiesst und beim Erhitzen Bittermandelöl entwickelt. — Als Strecker auf ähnliche Weise das Glycin behandelte, bekam er ebenfalls eine neue Säure, welche als der Formel $C^{4}H^{4}O^{6}$ ($= C^{4}H^{5}NO^{4} - NH^{3} + 2\dot{H}$) entsprechend angesehen werden kann, und als er das Brucin auf dieselbe Weise prüfte, bekam er eine in Aether leichtlösliche ölartige Säure, welche leicht krystallisirbare

Zersetzung der Hippursäure, des Leucins und Glycins.

Salze bildet, und welche, wie er vermuthet, nach der Formel $C^{12}H^{12}O^{6}$ ($= C^{12}H^{12}NO^{4} - NH^{3} + 2\dot{H}$) zusammengesetzt ist.

Verhalten des Anilins gegen Jod.

Hoffmann [1]) hat das Verhalten des Anilins gegen andere, theils einfache und theils zusammengesetzte Körper untersucht, nämlich gegen Jod, Cyan, Chlorcyan. Ich will hier mit dem Verhalten desselben gegen Jod anfangen.

Jod löst sich in dem Anilin unter Entwickelung von Wärme mit dunkelbrauner Farbe auf, und in der Lösung bilden sich nach einiger Zeit, wenn das Jod nicht im Ueberschuss angewandt worden ist, nadelförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, welche, nachdem sie durch Blutkohle von der braunen Mutterlauge gereinigt worden sind, bei der Analyse 57,53 HJ (berechnet = 57,59) geben, so dass sie also Anilin-Jodammonium = $C^{12}H^{4}AmJ$ sind. Ausser diesem Salz enthält die Mutterlauge freies Jod, ein in Säuren und Alkalien unlösliches, Jod-haltiges Zersetzungsproduct von Anilin, und die Jodverbindung einer Jod-haltigen Base, welche *Jod-Anilin* genannt worden ist, welche aber vielleicht richtiger *Jodanilin-Ammoniak* heissen muss.

Jodanilin-Ammoniak, Jodanilin.

Behandelt man das Anilin mit seiner $1\frac{1}{2}$ fachen Gewichtsmenge Jod, so erstarrt die Masse bald zu einem Krystallteig, und vermischt man sie dann mit Salzsäure von 1,11 specif. Gewicht, so zersetzen sich die jodwasserstoffsauren Salze unter Abscheidung von dem schwer löslichen Jodanilin-Chlorammonium, während Anilin-Chlorammonium aufgelöst bleibt. Bei Anwendung einer stärkeren Säure wird auch das

---

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXVII, 61. Chem. Soc. Quaterly Journal I, 269.

letztere Salz abgeschieden. Nachdem das Ungelöste mit Salzsäure ausgewaschen worden ist, reinigt man es von anhängendem Jod und dem braunen Jod-haltigem Zersetzungsproduct vom Anilin durch Auflösen und Behandeln der Lösung mit Blutkohle, worauf es beim Erkalten derselben in perlmutterglänzenden und der Benzoesäure ähnlich aussehenden Tafeln anschiesst, welche das Jodanilin-Chlorammonium sind. Aus der Lösung desselben fällt Ammoniak das Jodanilin-Ammoniak, welches von phosphorsaurem Kalk und einem fremden gelben Körper dadurch gereinigt wird, dass man es in Alkohol auflöst, worin die erwähnten Einmengungen unlöslich sind, und die davon abfiltrirte Lösung mit Wasser vermischt, wodurch sich das Jodanilin-Ammoniak in Gestalt einer weissen und reinen Krystallmasse niederschlägt. Wird dagegen die Alkohollösung verdunstet, so bekommt man es in Gestalt von gelben Oeltropfen, welche bald nachher krystallisiren. Das Jodanilin-Ammoniak wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{12}	33,08	32,97
H^{6}	2,83	2,74
J	57,87	57,86
N	—	6,43,

und Hoffmann repräsentirt die Zusammensetzung mit der Formel $C^{12}\left.\begin{matrix}H^{6}\\J\end{matrix}\right\}N$, die aber wohl in $C^{12}H^{6}JNH^{5}$ = *an*Ak umgesetzt werden muss. Hieraus folgt, dass sie sich dadurch gebildet hat, dass 2 Aequivalente Jod auf 1 Atom Anilin einwirkten, nach der Formel $C^{12}H^{7}N + J^{2} = C^{12}H^{5}JAmJ$.

Das Jodanilin-Ammoniak ist dem Chloranilin-Ammoniak ähnlich, sowohl in Betreff seines angenehmen

weinartigen Geruchs und brennend aromatischen Geschmacks, als auch in Rücksicht auf seine Löslichkeit in Alkohol, Aether, Holzalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und in fetten und flüchtigen Oelen. Von Wasser wird es nur unbedeutend aufgelöst und die Lösung wirkt nicht auf Pflanzenfarben. Es krystallisirt nicht, wie Chloranilin-Ammoniak, in Octaedern, sondern in feinen prismatischen Nadeln, schmilzt bei + 60° und erstarrt bei + 51°, verflüchtigt sich ohne Zersetzung in höhere Temperatur und destillirt leicht mit Wasserdämpfen über. Es färbt, gleichwie Anilin, Chloranilin und Bromanilin, Holz gelb. Mit chlorigsaurer Kalkerde giebt es jedoch nicht die dunkel violette Reaction, welche Anilin auszeichnet, sondern die Lösung färbt sich nur röthlich. Eine Lösung von Chromsäure wirkt nicht darauf ein, aber feste Chromsäure zersetzt es mit Heftigkeit. In der Luft verändert es sich bald, indem es dunkel und zuletzt schwarz wird, unter Abscheidung von Jod, aber dieser interessante Umstand ist nicht genauer studirt worden.

Die Salze von Jodanilin krystallisiren leicht und sie sind etwas weniger löslich, als die Anilinsalze. Anilin scheidet Jodanilin aus seinen Lösungen ab. Mit Ausnahme von Thonerde kann die Base kein anderes Oxyd aus seinen Salzlösungen ausscheiden, was aber mit Anilin der Fall ist. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd bildet es einen gelblichen Niederschlag, der eine Doppelverbindung zu seyn scheint.

Jodanilin-Chlorammonium, $C^{12}H^5JAmCl = \mathit{ani}AmCl$, gab bei der Analyse 14,44 Chlorwasserstoffsäure (nach der Rechnung 14,31). Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, und die Lösung darin wird fast vollständig durch Chlorwasserstoffsäure ausgefällt. Aus

siedendem Wasser krystallisirt das Salz in Blättern und dünnen Nadeln, die sich in Alkohol lösen, aber in Aether unauflöslich sind.

Jodanilin-Bromammonium ist dem vorhergehenden Salze vollkommen ähnlich.

Jodanilin-Bromammonium bildet eine strahlige Krystallmasse, die sich leicht auflöst und rasch zersetzt.

Schwefelsaures Jodanilin-Ammoniumoxyd $ani\dot{A}m\dddot{S}$, gab bei der Analyse als Mittelresultat 19,24 $\dot{H}\dddot{S}$ (nach der Rechnung = 18,32). Es krystallisirt in glänzenden Schuppen, und die Lösung desselben in Wasser scheint beim Kochen zersetzt zu werden, indem bei jeder Umkrystallisirung ein wenig von einem Körper erhalten wird, welcher in siedendem Wasser unlöslich ist.

Oxalsaures Jodanilin-Ammoniumoxyd, $ani\dot{A}m\ddot{\bar{C}}$, gab bei der Analyse 17,37 Procent $\dot{H}\bar{C}$ (nach der Rechnung = 17,08). Es krystallisirt in langen platten Nadeln, die sich in Alkohol und in Wasser schwer auflösen und in Aether unlöslich sind.

Salpetersaures Jodanilin-Ammoniumoxyd krystallisirt in haarfeinen Nadeln die sich leichter in Wasser auflösen, als die vorhergehenden Salze. Sie lösen sich leicht in Alkohol und in Aether auf. Die Lösung davon wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Jodanilin-Ammonium-Platinchlorid, $aniAmCl + PtCl^2$, gab bei der Analyse 16,82 Kohlenstoff, 1,87 Wasserstoff und 23,2 — 23,07 Platin (nach der Rechnung C = 16,95, H = 1,64, Pt = 23,24). Es schlägt sich orangegelb und krystallinisch nieder, und kann mit Aether gewaschen werden.

Mit *Goldchlorid* giebt das Jodanilin-Chlorammonium einen scharlachrothen Niederschlag, welcher sich jedoch leicht zersetzt.

Kalium zersetzt das Jodanilin mit Heftigkeit schon beim gelinden Erwärmen, und dabei bilden sich Jodkalium und Cyankalium. Eine Lösung von Kali in Wasser oder in Alkohol übt keine Wirkung auf Jodanilin aus, selbst nicht im Sieden. Chlor bildet, wenn man es auf Jodanilin einwirken lässt, Trichloranilin und Chlorphenissäure, unter Entwickelung von Jod und Chlorjod. Aehnlich verhält sich Brom dagegen. Eben so, wie bei der Behandlung des Anilins, werden Chloranil und Chlorphenissäure gebildet, wenn man Jodanilin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt. Beim Kochen mit Salpetersäure wird Jod entwickelt und darauf schiesst Pikrinsalpetersäure aus der Flüssigkeit beim Erkalten in Schuppen an. Behandelt man eine Lösung von salpetersaurem Jodanilin-Ammoniumoxyd mit Kalium-Amalgam, so bildet sich Jodkalium, während Anilin regenerirt wird, aber der grössere Theil des Jodanilins erleidet dabei eine weitere Veränderung, bei welcher es in einen gelben, krystallinischen, aromatisch riechenden Körper verwandelt wird, welcher jedoch noch nicht genauer untersucht worden ist. Am besten kann daraus das Anilin wieder hergestellt werden, wenn man Zink in eine saure Lösung von schwefelsaurem Jodanilin-Ammoniumoxyd einstellt.

Verhalten des Anilins gegen Cyan.

Das *Verhalten des Anilins gegen Cyan* [1]) ist ganz verschieden von dem gegen Chlor und Jod. Das Cyangas wird von dem Anilin unter Entwickelung von Wärme absorbirt, die Flüssigkeit färbt sich an-

1) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 159. Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 129.

fangs roth und darauf wird sie undurchsichtig, und es wird Cyanwasserstoffsäure entwickelt, während sich ein krystallinischer Absatz bildet. Dasselbe findet statt, wenn man das Anilin vorher in 5—6 Theilen Alkohol auflöst, aber in diesem Falle sind die Krystalle reiner. Diese Krystalle bestehen aus verschiedenen Körpern, ist aber des Einleiten des Cyangases so lange fortgesetzt worden, dass die Flüssigkeit stark nach Cyan riecht, so werden sie hauptsächlich von nur einem Körper ausgemacht, dem *Cyananilin*, welches nur in geringer Menge mit einem fremden Stoff verunreinigt ist. Cyananilin-Ammoniak. Cyananilin.

Die gelben Krystalle werden etwas mit Alkohol gewaschen, dann in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, wobei, je nach der Länge der Zeit, in welcher das Cyangas eingeleitet worden war, eine grössere oder geringere Quantität von einem rothen Krystallpulver ungelöst zurückbleibt. Setzt man nun Ammoniak zu der Lösung in Schwefelsäure, so schlägt sich Cyananilin nieder, wiewohl noch etwas gelblich gefärbt; aber durch ein oder mehrere Umkrystallisirungen mit siedendem Alkohol wird es in kleinen farblosen Blättern erhalten. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde die Zusammensetzung des Cyananilins oder, wie es richtiger genannt werden muss, des *Cyananilin-Ammoniaks* folgendermaassen gefunden:

	Gefunden						Mittel	Berechnet
C^{14}	70,77	71,14	70,06	70,15	70,69	70,84	70,60	70,58
H^{7}	6,48	6,19	6,02	6,31	6,26	6,18	6,24	5,88
N^{2}	24,45	23,40	—	—	—	—	23,77	23,54,

was mit der Formel $C^{14}H^{7}N^{2}$ = $CyC^{12}H^{4}Ak$ = *anil*CyAk = *cyanil*Ak übereinstimmt und ausweist, dass es dadurch gebildet worden ist, dass sich 1 Atom Cyan mit 1 Atom Anilin vereinigt hat.

Die Formel $C^{12}H^6N^2 = C^{12}H^5CyAk$, welche eine analoge Zusammensetzung mit dem Jodanilin voraussetzt, oder dass 1 Aequivalent Wasserstoff ausgetreten und dafür 1 Aequiv. Cyan eingetreten ist, erfordert folgende Procenten-Gehalte:

Kohlenstoff	71,18
Wasserstoff	5,08
Stickstoff	23,34.

Sie unterscheidet sich also zu sehr von den gefundenen Werthen, so wie sie auch durch andere Eigenschaften widersprochen wird, welche diese Verbindung und ihre Bildung auszeichnen.

Das Cyananilin löst sich schwierig in Alkohol, Aether, Holzspiritus, Benzol, fetten und flüchtigen Oelen, ist unlöslich in Wasser, schmilzt zwischen + 210° und 220° zu einem gelben Oel, welches beim Erkalten krystallisirt. In höherer Temperatur wird es zersetzt und geschwärzt, während Anilin und Cyanammonium weggehen. Es verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Holzspäne färben sich nicht gelb, wenn man sie mit sauren Lösungen von dieser Basis befeuchtet, und chlorigsaure Kalkerde so wie auch eine verdünnte Lösung von Chromsäure üben keine Wirkung darauf aus.

Wird das Cyananilin längere Zeit mit Säuren behandelt, so verändert es sich unter Abscheidung von Anilin, während Cyan mit den Elementen von Wasser in Verbindung tritt, weshalb auch die Darstellung von schwer löslichen Salzen am besten glückt.

Cyananilin-Chlorammonium, *cyanil*AmCl, ist auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff analysirt worden. Man bereitet dieses Salz am besten auf die Weise, dass man Cyanilin in siedender

verdünnter Salzsäure auflöst und die gelbe Lösung im Sieden mit ihrem gleichen Volum starker Salzsäure vermischt, wodurch die Lösung farblos wird und das Salz in farblosen Krystallen abgeschieden wird, welche durch Waschen mit Aether gereinigt werden. Wird eine verdünnte Lösung dieses Salzes verdunstet, so zersetzt es sich in andere Producte. Das Salz löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, aber es ist fast unlöslich in concentrirter Salzsäure. Die Lösung desselben schmeckt süss und Cyanilin fällt nieder, wenn man Anilinwasser zusetzt. In trocknem Zustande kann das Salz aufbewahrt werden, aber durch Feuchtigkeit wird es zersetzt, indem es in Wasser unauflöslich wird und andere Verbindungen bildet.

Cyananilin-Bromammonium, *cyanil*AmBr, ist auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Brom analysirt worden. Es krystallisirt noch leichter, als das vorhergehende Salz, durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure.

Cyananilin-Jodammonium ist den beiden vorhergehenden Salzen ähnlich, aber es zersetzt sich in der Luft mit äusserster Leichtigkeit unter Abscheidung von Jod.

Salpetersaures Cyananilin-Ammoniumoxyd, *cyanil* $\dot{\text{Am}}\ddot{\text{N}}$, gab bei der Analyse 46,27 — 46,48 Procent Kohlenstoff und 4,80 — 4,81 Poc. Wasserstoff (nach der Rechnung C = 46,15 und H = 4,39). Es schiesst beim Erkalten in langen Nadeln an, wenn man die Base in verdünnter siedender Salpetersäure auflöst. Es kann unzersetzt durch Auflösen in Wasser umkrystallisirt werden. Von kaltem Wasser wird es wenig aufgelöst, aber noch weniger von Alkohol und

Aether. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet es ein krystallisirendes Doppelsalz.

Cyananilin-Ammonium-Platinchlorid wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden			Mittel	Berechnet
C^{14}	25,93	25,93	—	25,93	25,83
H^{8}	2,41	2,59	—	2,50	2,46
N^{2}	—	—	—		8,61
Cl^{3}	—	—	—		32,76
Pt	30,23	30,22	30,51	30,32	30,34,

so dass es der Formel *cyanil*AmCl + $PtCl^2$ entspricht. Es schlägt sich nicht nieder, wenn man verdünnte Lösungen von Cyananilin-Chlorammonium und Platinchlorid vermischt. Setzt man aber eine sehr saure und im Sieden gesättigte Lösung von dem ersteren Salze zu einer concentrirten Lösung von Platinchlorid, so schiessen beim Erkalten aus dem Gemisch gelbe Nadeln an, welche durch Waschen mit Aether gereinigt werden. Das Salz kann nicht durch Umkrystallisiren mit Wasser oder mit Alkohol gereinigt werden, weil es sich dabei zersetzt und dabei die Bildung von Ammonium-Platinchlorid veranlasst. — Fällt man eine Lösung von Cyananilin in Alkohol oder in Salzsäure mit Goldchlorid, wobei jedoch kein zu grosser Ueberschuss an Säure vorhanden seyn darf, so erhält man einen gelben Niederschlag, welcher *Cyananilin-Ammonium-Goldchlorid* ist = *cyanil*AmCl + $AuCl^3$, indem derselbe bei der Analyse 42,92 Proc. Gold gab, während die Rechnung 42,87 verlangt. Es löst sich in Aether auf und es kann daraus krystallysirt werden; war aber das Salz feucht vor seiner Lösung in Aether, so zersetzt es sich beim Verdunsten, indem Anilin-Goldchlorid gebildet wird.

Hoffmann hat auch die Einwirkung des Cyans

auf andre Basen studirt, und ich werde daher an ihren Orten die Verbindungen von Cyantoluidin und Cyancumidin aufführen, welche er dargestellt hat. Ausserdem hat er Nikotin und Leucolin mit Cyan behandelt, aber dabei Producte von anderer Beschaffenheit erhalten, indem sie weder krystallinisch sind noch basische Eigenschaften besitzen, und welche ausserdem noch nicht analysirt worden sind.

Einwirkung des Chlorcyans, Bromcyans und Jodcyans auf Anilin.

Ausser den vorhin angeführten Körpern hat Hoffmann [1]) auch die Einwirkung von Chlorcyan, Bromcyan und Jodcyan auf Anilin studirt. Bereitet man das Chlorcyangas auf die Weise, dass man Chlorgas über einen Ueberschuss von Cyanquecksilber leitet, und führt man das dann sich bildende Chlorcyangas in Anilin, so wird es unter Erhöhung der Temperatur absorbirt, die Flüssigkeit färbt sich dunkler, und allmälig setzt sich eine krystallinische Masse ab, welche zuletzt das Gasleitungsrohr verstopft, so dass dieses am Ende der Operation erwärmt werden muss, um die vollständige Einwirkung des Gases dadurch zu erleichtern. Dann ist jedoch die Masse nicht mehr krystallinisch, sondern das Anilin hat sich nun in einen festen, durchsichtigen, etwas braunen Körper verwandelt, welcher hauptsächlich von der Chlorverbindung eines Salzes ausgemacht wird, dessen Basis von Hoffmann *Melanilin* genannt worden ist, welche aber, wofern man darin Ammoniak im gepaarten Zustande anerkennt, *Melanilin-Ammoniak* heissen muss. Wird dieses Salz in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Kali ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und in einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser aufgelöst, so erhält man

Melanilin-Ammoniak, Melanilin.

1) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 285. Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 129.

eine Lösung der Base, frei von einer vorher eingemengten fremden Verbindung, und die Base schiesst dann daraus in weissen Tafeln an. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde sie zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden				Mittel	Berechn.
C^{26}	73,44	74,01	73,72	73,85	73,75	73,93
H^{15}	6,36	6,53	6,55	6,21	6,41	6,16
N^{2}	19,75	—	—	—	19,75	19,91,

wonach das theoretische Atomgewicht (wenn H = 1) 211 ist, welches auch durch Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt wird, wonach es = 214 ist, so wie auch durch die des Goldsalzes, welche es = 211 gab. Die Formel $C^{26}H^{15}N^{2} = C^{12}H^{4}Ak + C^{12}H^{5}CyAk$ oder vielleicht besser *anil*Ak + *anil*AdCy = *melanil*Ak weist aus, dass die Einwirkung des Chlorcyans auf das Anilin nach folgendem Schema stattgefunden hat:

$$2C^{12}H^{7}N + C^{2}NCl = C^{26}H^{10}AmCl$$

Anilin Chlorcyan Melanilin-Chlorammonium.

Das Melanilin bildet weisse, harte Krystallblätter, welche, gleichwie auch die Salze desselben, in der Luft bald einen Stich ins Rothe bekommen. Die Krystalle schmecken bitter, schmelzen bei + 120—130° zu einem Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei 140—150° zersetzt es sich, wobei Anilin überdestillirt und eine schwachbraune amorphe Masse zurückbleibt. Das Melanilin löst sich wenig in kaltem aber etwas mehr in warmem Wasser, dagegen leicht in Aether, Alkohol, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen. Es krystallisirt am besten und in dünnen breiten Nadeln aus einem siedenden Gemisch von Alkohol und Wasser. Es reagirt höchst schwach auf Pflanzenfarben.

Seine Salze färben Holzspäne nicht gelb, und Chromsäure übt nicht eher eine Wirkung darauf aus, als bei einem anhaltenden Kochen damit. Die Lösung desselben in Wasser fällt Eisensalze nicht und schwefelsaures Zinkoxyd nur schwach. Schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid bilden darin sich flockig abscheidende Doppelverbindungen. Die Salze des Melanilins werden durch Ammoniak gefällt, aber vollständiger durch Kali und Natron, und die dadurch entstehenden Niederschläge sind weiss und krystallinisch. Kohlensaure Alkalien scheiden aus den Salzen die Base unter Entwickelung von Kohlensäuregas ab.

Schwefelsaures Melanilin-Ammoniumoxyd, *melanil*$\dot{A}m\dddot{S}$, gab bei der Analyse 18,42 Proc. $\dot{H}\dddot{S}$ (die Rechnung verlangt 18,84 Proc.). Es krystallisirt in rhombischen Blättern, die sich zu Sternen vereinigen, löst sich schwierig in kaltem, aber leicht in siedendem Wasser. Es wird auch leicht von Alkohol und Aether aufgelöst.

Salpetersaures Melanilin-Ammoniumoxyd, *melanil*$\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$, gab bei der Analyse 56,57 Proc. Kohlenstoff und 5,17 Proc. Wasserstoff (die Rechnung setzt C = 56,93 und H = 5,10 voraus). Es krystallisirt in Nadeln, und es scheidet sich so vollständig aus seiner siedenden Lösung in Wasser beim Erkalten ab, dass sich die davon abgegossene Flüssigkeit durch Kali nur noch kaum trübt. Das Salz löst sich in siedendem Alkohol, aber wenig in Aether.

Saures oxalsaures Melanilin-Ammoniumoxyd, *melanil*$\dot{A}m\dddot{C} + \dot{H}\dddot{C}$, gab bei der Analyse $\dot{H}\dddot{C}$ = 29,73, C = 60,35 und H = 5,20 (nach der Rechnung $\dot{H}\dddot{C}$ = 29,90, C = 59,80 und H = 4,98). Es ist dem

schwefelsauren Salze ähnlich, löst sich schwierig in kaltem Wasser und Alkohol, aber leichter im Sieden, und ist fast unlöslich in Aether. Beim Erhitzen entwickelt es gleiche Volumen Kohlenoxyd und Kohlensäure, während Anilin überdestillirt zugleich mit einem anderen sehr riechenden Körper, der auch beim Erhitzen von Cyananilin entwickelt wird. In dem Retortenhalse setzen sich strahlige Krystalle ab und in der Retorte selbst bleibt ein harziger Rückstand.

Die *phosphorsauren Salze* sind leicht löslich und schwierig zu krystallisiren, aber sie sind nicht genauer untersucht worden.

*Melanilin-Chlormammonium, melanil*AmCl, ist äusserst leicht auflöslich und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, welche allmählig krystallinisch wird. Es scheint bei dem Eintrocknen etwas Chlorwasserstoffsäure abzugeben und basisch zu werden.

Melanilin-Bromammonium, melanil AmBr, gab bei der Analyse 27,42 Proc. HBr (die Rechnung verlangt 27,30 Proc.). Es ist sehr leicht löslich, krystallisirt aber doch in sternförmigen Nadeln, und ist in concentrirter Bromwasserstoffsäure schwerer löslich, als in Wasser.

*Melanilin-Jodammonium, melanil*AmI, scheidet sich in Gestalt eines Oels ab, welches sich jedoch bald nachher in eine Krystallmasse verwandelt, wenn man die Base mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Es löst sich in siedendem Wasser und in Alkohol. An der Luft wird es rasch zersetzt.

Melanilin-Fluorammonium ist krystallisirbar, löst sich leicht in Wasser, aber weniger in Alkohol.

*Melanilin-Ammonium-Platinchlorid, melanil*AmCl + $PtCl^2$, wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden				Mittel	Berechnet
C^{26}	37,21	—	—	—	—	37,39
H^{14}	3,65	—	—	—	—	3,35
N^{3}	—	—	—	—	—	10,09
Cl^{3}	25,49	—	—	—	—	25,52
Pt	23,49	23,59	23,33	23,53	23,48	23,65.

Es schlägt sich blassgelb und krystallinisch nieder. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit noch orangegelbe Krystalle ab, welche dieselbe Zusammensetzung haben. Es löst sich ein wenig in Wasser, weniger in Alkohol, aber nicht in Aether.

Melanilin-Ammonium-Goldchlorid, *melanil*AmCl + $AuCl^3$, gab bei der Analyse als Mittel C = 28,61, H = 2,67 und An = 35,71 (nach der Rechnung C = 28,32, H = 2,54 und Au = 35,71). Es setzt sich in goldglänzenden Nadeln ab, wenn man Goldchlorid zu einer nicht gar zu concentrirten Lösung von Melanil-Chlorammonium setzt. Es löst sich schwierig in Wasser auf, leichter in Alkohol und sehr leicht in Aether, und scheidet sich aus dem letzteren beim Concentriren in Gestalt von rubinrothen Oeltropfen ab, welche nach einiger Zeit in vierseitige Prismen übergehen.

Salpetersaures Silberoxyd-Melanilin-Ammoniak, $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$ + 2 *melanil*Ak, gab bei der Analyse 17,61 Procent Silber (nach der Rechnung = 18,25). Es schlägt sich weiss nieder und befestigt sich wie ein Harz an den Wänden des Glases, wenn man eine Lösung von Melanilin in Alkohol zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt.

Quecksilberchlorid gibt in den Lösungen des Melanilins einen weissen Niederschlag, der sich in Salzsäure auflöst, und aus dieser Lösung schiessen lange

weisse Nadeln an, wenn man sie freiwillig verdunsten lässt.

Behandelt man das Anilin mit Bromcyan, so bildet sich Melanilin-Bromammonium, und bei der Einwirkung von Jodcyan wird Jodanilin hervorgebracht.

Verhalten des Chlors zu Melanilin.

Setzt man Chlorwasser im Ueberschuss zu einer Lösung von Melanilin-Chlorammonium, so schlägt sich eine harzige und unkrystallinische Masse nieder, welche in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol auflöst, und welche weder saure noch alkalische Eigenschaften besitzt. Setzt man dagegen das Chlorwasser allmälig zu, so trübt sich die Flüssigkeit wohl, aber der gebildete Niederschlag löst sich beim Umschütteln wieder auf, und wird die Flüssigkeit filtrirt, wenn sich der Niederschlag nicht mehr wieder auflösen will, so schiessen daraus nach dem Verdunsten bis zur Krystallisation sternförmig gruppirte Nadeln an. War dabei die Verdunstung zu weit getrieben, so scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches nachher krystallisirt. Diese Krystalle sind die Chlorverbindung von einer Basis, welche Chlor enthält, und welche

Dichlormelanilin.

von Hoffmann *Dichloromelanilin* genannt worden ist. Diese Basis wird aus der Lösung der erwähnten Krystalle in Wasser durch Ammoniak niedergeschlagen in weissen Flocken, welche aus ihrer Lösung in Alkohol in Blättern anschiessen, die sich leicht in Aether, ziemlich leicht in Alkohol, aber wenig in Wasser auflösen. Aus der Analyse des Platindoppelsalzes folgt, dass die Zusammensetzung desselben durch die Formel $C^{26}H^{11}Cl^{2}N^{5} = C^{12}H^{3}Cl^{2}\dot{A}k\ C^{12}H^{5}CyAk = dclmlnAk$ ausgedrückt wird, und dass die Bildung darin besteht, dass 2H aus dem Melanilin mit Chlor in Verbindung getreten sind und Chlorwasserstoffsäure gebildet haben, während der nun

dadurch an Wasserstoff ärmer gewordene Rest, vermuthlich von nur dem einen mit Cyan nicht gepaarten Gliede des Melanilins, mit anderen 2Cl einen neuen Ammoniak-Paarling hervorgebracht hat, der nachher einen Doppel-Ammoniak-Paarling bildet, welcher jedoch in Uebereinstimmung mit dem Melanilin selbst in derselben Kategorie zu Säuren steht, wie wir bereits gepaarte, z. B. Schwefelsäuren kennen, welche 2 Atome Schwefel enthalten, in der nämlich, dass sie nicht mehr als 1 Atom Säure sättigen, gleichwie jene Säuren mit 1 At. Base neutrale Salze bilden.

Dichloromelanilin-Ammonium-Platinchlorid, dclmln AmCl + $PtCl^2$, ist das einzige Salz, welches von dieser Base untersucht worden ist, und welches bei der Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{26}	32,06	32,08
H^{12}	2,54	2,46
N^3	—	8,63
Cl^3	—	36,54
Pt	20,24	20,29.

Es schlägt sich orangegelb und krystallinisch nieder, wenn man Platinchlorid zu einer Lösung von Dichloromelanilin-Chlorammonium setzt, und welches dann leicht mit Aether rein gewaschen werden kann.

Brom verhält sich gegen Melanilin ähnlich wie Chlor. Setzt man Ammoniak zu einer auf analoge Weise, wie die vorhergehende, gebilde Lösung von *Dibromomelanilin-Bromammonium*, so schlägt sich *Dibromomelanilin* als weisse Salzmasse nieder, welche durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt und in weissen Schuppen erhalten wird, und deren Zusammensetzung mit der Formel $C^{26}H^{11}Br^2N^3$ = *dbrmln*Ak

ausgedrückt wird, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{26}	42,37	42,67
H^{11}	2,80	3,00
Br^{2}	—	11,49
N^{3}	—	42,84.

Diese Base ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Diese Lösungen schmecken bitter. Beim Erhitzen für sich entwickelt sie ein farbloses Gas, welches sich zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt und nach einiger Zeit zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse erstarrt, die Bromanilin ist, während in der Retorte eine harzige Masse zurückbleibt.

Dibromomelanilin-Chlorammonium, *dbrmln*AmCl, gab bei der Analyse 9,21 Proc. Chlorwasserstoffsäure (nach der Rechnung = 9,08). Es krystallisirt in weissen, seideglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln. Es löst sich schwierig in Wasser zu einem Oel, welches beim Erkalten krystallisirt.

Das *Platindoppelsalz* = *dbrmln* AmCl + $PtCl^{2}$ gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C^{26}	27,45	27,28
H^{12}	2,32	2,09
Br^{2}	—	27,37
N^{3}	—	7,38
Cl^{3}	—	18,62
Pt	17,11	17,26.

Es krystallisirt beim Erkalten in schönen goldglänzenden Schuppen, wenn man die Lösung des vorhergehenden Salzes mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid in der Wärme versetzt. Es

ist fast unlöslich in Wasser, etwas löslich in Aether, aber mehr in Alkohol.

Hofmann erwähnt zugleich einiger unvollständig erforschten Verhältnisse in Betreff des Einflusses, welchen Brom auf Melanilin-Chlorammonium ausübt, wobei er glaubt ein *Tribromomelanilin-Platinchlorid* dargestellt zu haben.

Dijodomelanilin.

Behandelt man eine Lösung von Melanilin-Chlorammonium mit einer Lösung von Jod in Alkohol im Ueberschuss, so schlägt sich eine schwarze zähe Masse nieder, während kaum eine Spur von einem basischem Product in der Lösung bleibt, und wendet man dabei das Jod in geringerer Quantität an, so bildet sich zwar weniger von der Harzmasse, aber in der Lösung bleibt dann nur unverändertes Melanin übrig. Leitet man dagegen Chlorcyangas in eine Lösung von Jodanilin in Aether, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag von Jodanilin-Chlorammonium, und setzt man das Einleiten des Gases fort, so verschwinden die Krystalle wieder, und das Jodanilin verwandelt sich vollständig in eine durchsichtige Harzmasse, welche allmählig eine krystallinische Beschaffenheit annimmt, und welche nun grösstentheils von *Dijodomelanilin-Chlorammonium* ausgemacht wird. Dieses löst sich wenig in kaltem Wasser, und aus einer Lösung in siedendem Wasser setzt es sich in Gestalt von Oeltropfen ab, welche allmählig in Krystalle verwandelt werden.

Setzt man Ammoniak oder noch besser Kali zu einer Lösung des angeführten Salzes, so schlägt sich die Jodbase von diesem gepaarten Ammoniak nieder, welche Hoffmann *Dijodomelanilin* nennt. Sie ist weiss gefärbt und krystallisirt, wiewohl nicht so regelmässig, als die analogen Chlor- und Brom-Basen,

aus ihrer Lösung in Alkohol. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{26}H^{11}J^{2}N^{5}$ = *djmln*Ak, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{26}	33,90	33,78
H^{11}	2,71	2,37
J^{2}	—	54,76
N^{5}	—	9,09.

Dijodmelanilin-Ammonium-Platinchlorid, *djmln* AmCl + $PtCl^{2}$, schlägt sich krystallinisch nieder und gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{26}	23,20	—	23,35
H^{12}	2,11	—	1,79
J^{2}	—	—	37,86
N^{5}	—	—	6,18
Cl	—	—	15,95
Pt	14,66	14,68	14,77.

Einwirkung der Salpetersäure auf Melanilin.

Das Melanilin giebt, wie wir gesehen haben, mit Salpetersäure ein krystallinisches Salz; wendet man aber einen grossen Ueberschuss von der Salpetersäure an, oder wählt man dazu rauchende Salpetersäure, oder auch Siedhitze beim Auflösen dieser Basis in der Säure, so bilden sich andere Producte, und man erhält theils eine neue Base, welche in schönen orangegelben, violett schillernden Krystallen anschiesst, und theils eine neue Säure, welche in gelben Prismen krystallisirt und mit Alkalien scharlachrothe Salze bildet. Hofmann hat zwar noch nicht speciell die sich hierbei darbietenden Verhältnisse verfolgt und beschrieben, aber er äussert darüber doch, dass dabei keine Nitro-Verbindung erhalten werde, welche

dem Dichlormelanilin entspricht, wie dieses der Fall ist, wenn man Nitronilanin, wie es Berzelius nennt (Hoffmann's Nitranilin) mit Chlorcyangas behandelt [1]).

Leitet man dagegen Chlorcyangas in eine Lösung von Nitronilanin in Aether, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, welcher ausser unveränderten Nitronilanin zwei neue Körper enthält. Behandelt man diesen Niederschlag im Sieden mit Wasser, so schmilzt er zu einem braunen Oel, welcher sich jedoch bedeutend in siedendem Wasser auflöst und aus diesem setzen sich dann beim Erkalten gelbe Nadeln von einem indifferenten Körper ab, welche nicht genauer untersucht wurden, während in der Flüssigkeit das salzsaure Salz von einer neuen Base aufgelöst bleibt, welche durch Ammoniak schwefelgelb niedergeschlagen wird und dann bald eine krystallinische Beschaffenheit annimmt. Durch Waschen mit siedendem Wasser, worin die neue Base unauflöslich ist, wird sie von eingemengtem Nitronilanin gereinigt. Hoffmann fand sie zusammengesetzt aus

Dinitromelanin.

1) Hier hat man sich daran zu erinnern, dass sich dieser Name auf Substitutions-Ansichten stützt, nämlich darauf, dass jedes Aequivalent Wasserstoff, welches aus der Formel von z. B. Anilin = $C^{12}H^{7}N$ austritt, durch $\dddot{N}$ ersetzt wird, und dass sich dadurch Nitro,- Dinitro-Anilin, u. s. w. bilden kann, gleichwie die Auswechslung desselben gegen Chlor die Bildung von Chloranilin, Dichloranilin, etc. veranlasst. — Ich kann hier zwar nicht in die theoretische Ansicht, welche einer solchen Nomenclatur zu Grunde liegt, eingehen, aber ich glaube, dass ein einmal von dem Entdecker gegebener Name nur mit der grössten Vorsicht von einem Andern verändert werden darf, besonders in einem Jahresberichte.

	Gefunden	Berechnet
C^{26}	51,71	51,82
H^{11}	3,96	3,65
N^5		23,25
O^8		21,28,

so dass sie durch die Formel $C^{26}H^{11}N^5O^8 = C^{28}H^8N^4O^8$ Ak = *dnmln*Ak ausgedrückt wird, während Hoffmann dafür die Formel $C^{26}\left\{\begin{matrix}H^{11}\\ 2\ddot{N}\end{matrix}\right\}N^5$ aufstellt. Ihre Bildung wird durch folgendes Schema erklärt:

$2C^{12}H^6N^2O^4 + C^2NCl = C^{26}H^{12}N^5O^8Cl.$
Nitronilanin Chlorcyan. Dinitromelanilin-Chlorammonium.

Die Base, welche Hofmann *Dinitromelanilin* nennt, bildet eine schuppig krystallinische Masse, welche heller gefärbt ist, als Nitronilanin. Sie löst sich schwierig in Alkohol und noch schwieriger in Aether. Durch Wasser wird sie aus ihrer Lösung in Alkohol mit Goldglanz niedergeschlagen. Beim Erhitzen wird sie, gleichwie das Melanilin, zersetzt, wobei Nitronilanin überdestillirt, während eine braune Harzmasse ungelöst bleibt.

*Dinitromelanilin-Chlorammonium, dnmln*AmCl, gab bei der Analyse 10,82 Proc. Salzsäure (die Rechnung verlangt 10,81 Proc.). Es krystallisirt in glänzenden breiten Nadeln.

Das *Platindoppelsalz*, *dnmln*AmCl + $PtCl^2$, gab bei der Analyse 19,58 Proc. Platin (die Rechnung gibt 19,46 Proc.). Es ist gelb, krystallinisch, unbedeutend löslich in Wasser und unlöslich in Aether.

Das *Salpetersaure Salz* dieser Base ist schwer auflöslich.

Das *schwefelsaure Salz* ist leicht löslich und bildet eine weisse Krystallkruste.

Das *oxalsaure Salz* ist leicht löslich und krystallisirt in Körnern.

Eine gesättigte Lösung von Melanilin in Alkohol absorbirt Cyangas in bedeutender Menge, und nach einer gewissen Zeit schiessen daraus gelbliche Krystalle an, welche in Wasser unlöslich sind, sich aber in siedenden Alkohol auflösen, und weiche rein erhalten werden, wenn man sie einige Male mit Alkohol umkrystallisirt. Ihre Zusammensetzung wurde folgendermaassen gefunden: Dicyanmelanilin.

	Gefunden				Mittel	Berechnet
C^{30}	68,67	68,72	68,01	67,98	68,34	68,44
H^{18}	5,29	5,15	5,12	4,83	5,13	4,94
N^{5}	—	—	—	—	—	26,62

$= C^{30}H^{18}N^{5} = Cy^{2} + C^{26}H^{18}N^{5} =$ *anil*CyAk + *anil*CyAdCy, und die Bildung dieser Verbindung beruht nur darauf, dass 2 Aequivalente Cyan mit 1 At. Melanilin in Verbindung getreten sind, und dass also die Bildungsweise derselben der des Cyanilins analog ist, weshalb sie von Hoffmann auch *Dicyanmelanilin* genannt wird. Dieser Körper bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, entwickelt beim Erhitzen Anilin und Cyanammonium, während ein harziger Körper in der Retorte zurückbleibt. Er löst sich in Säure auf und wenn man die Lösungen darin sogleich mit Ammoniak oder mit Kali versetzt, so schlägt sich unverändertes Dicyanmelanilin nieder; haben dagegen diese Lösungen einige Zeit gestanden, so haben sie sich schon nach einigen Minuten verändert, was besonders stattfindet, wenn man sie erwärmt, und z. B. aus der Lösung in Salzsäure setzt sich bald ein Krystallpulver ab, welches aber nicht die Chlorverbindung dieser Base ist. Löst man Dicyanmelanilin in siedendem Alkohol auf und setzt man

darauf Salzsäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und beim Erkalten scheiden sich daraus weisse Nadeln von einem neuen Körper ab. Ausserdem bemerkt Hoffmann, dass das Verhalten des Dicyanilins sehr interessante Punkte darbiete, weshalb er beabsichtige, das Studium desselben in Zukunft weiter zu verfolgen.

Cyantoluidin. Eine Lösung von Toluidin [1]) in Alkohol verhält sich nach Hoffmann [2]) gegen Cyangas ganz eben so, wie eine Lösung von Anilin in Alkohol. Nachdem das Einleiten des Gases einige Stunden lang fortgesetzt worden ist, scheidet sich eine Krystallmasse daraus ab, aus welcher man durch Salzsäure *Cyantoluidin* ausziehen kann. Dieses Cyantoluidin ist weniger löslich in Alkohol und Aether, als das Cyananilin, dem es im Uebrigen ähnlich ist. Die Zusammensetzung desselben müsste = $C^{14}H^{9}N^{2}$ = *tol*€yAk seyn.

Cumidin. Nicholson [3]) hat eine neue künstliche Salzbase dargestellt und diese Cumidin genannt. Wird Cumol in rauchender Salpetersäure aufgelöst und die Lösung mit Wasser vermischt, so scheidet sich Nitrocumol in Gestalt eines schweren Oels daraus ab. Löst man dieses Nitrocumol in Alkohol auf, sättigt diese Lösung mit Ammoniakgas und darauf mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Schwefel daraus ab. Diese Behandlung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff wird abwechselnd wiederholt, bis alles Nitrocumol zersetzt

---

1) Das hierzu angewandte Toluidin war aus Steinkohlenöl dargestellt worden.

2) Chem. Soc. Quat. Journal, I, 170. Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 144.

3) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 2.

worden ist, und dann der Alkohol so wie das gebildete Schwefelammonium abdestillirt. Der Rückstand wird darauf mit Salzsäure behandelt, welche ihn mit Zurücklassung von Schwefel auflöst, und die davon abgeschiedene Lösung zur Krystallisation verdunstet. Die erhaltenen Krystalle, welche von der Chlorverbindung der neuen Base ausgemacht werden, werden in siedendem Wasser aufgelöst und mit Kali versetzt, wodurch nun die Base sich an der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines Oels abscheidet. Man reinigt sie auf die Weise, dass man sie destillirt, das Destillat mit Oxalsäure sättigt, die Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet, die trockne Masse in siedendem Alkohol auflöst und die Lösung mit Blutkohle behandelt, worauf dann das oxalsaure Salz beim Erkalten in farblosen Blättern anschiesst, welche, wenn man sie in Wasser löst und die Lösung mit Kali ausfällt, das Cumidin in Gestalt eines Oels liefern, welches endlich durch Behandeln mit Chlorcalcium und Rectification rein erhalten wird.

Das Cumidin wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden	Berechnet
C^{18}	79,82	80,00
H^{13}	9,66	9,63
N	10,67	10,37,

$= C^{18}H^{13}N = C^{18}H^{10}Ak =$ *cum*Ak. Das danach berechnete Atomgewicht ist durch die Bestimmung des Gehalts an Platin in dem Platindoppelsalze controlirt worden. Die Bildung des Cumidins wird durch folgendes Schema erklärt:

$$C^{18}H^{11}NO^{4} + 6HS = C^{18}H^{13}N + 4\dot{H} + 6S$$

Nitrocumol — Cumidin.

Das Cumidin bricht das Licht sehr stark, hat ei-

nen eigenthümlichen Geruch und brennenden Geschmack, krystallisirt in vierseitigen Tafeln beim Erkalten, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Holzspiritus und fetten Oelen, aber nur unbedeutend in Wasser. Die Lösung reagirt nicht auf Reactions-Papiere. Es verdunstet, wiewohl langsam bei gewöhnlicher Temperatur, und lässt auf Papier einen Fettfleck, der jedoch mit der Zeit wieder verschwindet. Sein specif. Gewicht ist 0,9526 und es siedet bei + 225°. Das Cumidin ist im reinen Zustande fast farblos, aber es wird in der Luft bald dunkel, färbt, gleichwie Anilin und Toluidin, Holz, aber mit chlorigsaurer Kalkerde wird nicht die Reaction erhalten, welche Anilin charakterisirt. Aus Eisenchlorid scheidet es Eisenoxyd ab, aber die Salze von Zink und Thonerde werden nicht dadurch gefällt.

Die Salze des Cumidins krystallisiren leicht und sind im Allgemeinen farblos. Sie lösen sich leicht in Wasser, aber noch leichter in Alkohol, und die Lösungen derselben reagiren etwas sauer.

Schwefelsaures Cumidin-Ammoniumoxyd, *cum*$\dot{A}m\ddot{S}$, gab bei der Analyse C = 58,66, H = 7,94 und $\ddot{S}$ = 27,77 (nach der Rechnung C = 58,70, H = 7,60 und $\ddot{S}$ = 21,74). Es ist schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen bis zu + 100° erkennt man daran den eigenthümlichen Geruch des Cumidins.

Salpetersaures Cumidin-Ammoniumoxyd, *cum*$\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$, gab bei der Analyse C = 54,5, H = 7,37 (nach der Rechnung C = 54,54 und H = 7,07). Es krystallisirt in Nadeln, löst sich in Wasser und in Alkohol, und wird nicht bei + 100° zersetzt.

Cumidin-Chlorammonium, *cum*AmCl, gab bei der

Analyse C = 62,94, H = 8,34 und Cl = 20,67 (nach der Rechnung C = 62,97, H = 8,17 und Cl = 20,69). Es krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt sich dann.

Cumidin-Ammonium-Platinchlorid, $cumAmCl + PtCl^2$, gab bei der Analyse C = 31,31, H = 4,48 und Pt = 28,93 (nach der Rechnung C = 31,65, H = 4,12 und Pt = 28,90). Es schiesst beim Erkalten in langen gelben Nadeln an, wenn man eine warme Lösung von Cumidin-Chlorammonium mit Platinchlorid versetzt. Durch siedendes Wasser wird es zersetzt. Setzt man einige Tropfen Alkohol zu einer grösseren Quantität von diesem Salz, so löst dieses sich darin auf, aber bald darauf scheidet es sich in dunkelrothen Oeltropfen daraus wieder ab, welche beim Verdunsten des Alkohols krystallisiren und orangegelbe Krystalle geben. Bei + 100° wird es dunkler, aber es zersetzt sich nicht.

Die Verbindungen mit Brom, Jod und Fluor, so wie die Salze von Phosphorsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Weinsäure krystallisiren leicht. Die Oxalsäure giebt sowohl ein saures als auch ein neutrales Salz.

Mit Palladiumchlorid wird ein Doppelsalz erhalten, welches dem Platindoppelsalz sehr ähnlich ist.

Eine Lösung des Cumidins in Alkohol wird durch Goldchlorid mit violetter Farbe gefällt, dunkler als Kupfereisencyanür, und der Niederschlag löst sich in mehr Alkohol auf.

Quecksilber-Chlorid und -Cyanid geben krystallinische Niederschläge mit Cumidin, welche durch siedendes Wasser zersetzt werden.

Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sich eine

Doppelverbindung, und mit schwefelsaurem Kupferoxyd wird ein schön grüner Niederschlag erhalten.

Kalium verwandelt sich beim Erhitzen in Cumidingas in Cyankalium. Von Salpetersäure wird das Cumidin mit Purpurfarbe aufgelöst, und Wasser scheidet aus der Lösung einen flockigen Körper ab, welcher eine Säure zu seyn scheint. Chromsäure wirkt heftig darauf ein, aber ohne dass sich die Masse entzündet. Brom bildet damit Bromwasserstoffsäure und verwandelt das Cumidin in eine feste Masse, die in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol und Aether auflöst, und daraus in langen Nadeln anschiesst, welche wahrscheinlich ein Tribromocumidin = $C^{18}H^{10}NBr^{3}$ sind. Ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Salzsäure verwandelt das Cumidin in eine braune Masse, welche wie Chlorophenissäure riecht, und welche beim Behandeln mit Alkohol einen krystallinischen Körper ungelöst zurücklässt, welcher dem Chloranil ähnlich ist. Chlorkohlenoxyd verwandelt das Cumidin in eine Krystallmasse, die sich in Alkohol auflöst und daraus in Nadeln anschiesst. Das Cumidin löst sich in Schwefelkohlenstoff unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf, und Wasser fällt aus der Flüssigkeit nach einiger Zeit ein Oel aus, welches bald nachher fest wird, und aus einer Lösung in Alkohol in Nadeln anschiesst. Bei der Destillation von oxalsaurem Cumidin geht eine etwas krystallinische Masse über, welche sich schwierig in Alkohol auflöst, und welche wahrscheinlich Oxcumamid ist.

Nitrocumin Behandelt man nach Zinin's Methode die Lösung von Nitrocumol, $C^{18}H^{11}NO^{4}$ und von Binitrocumol, $C^{18}H^{10}N^{2}O^{8}$, mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak, so bilden sich eigenthümliche Basen, welche Ca-

hours[1]) dargestellt hat, und von denen die eine, welche folgendermaassen zusammen gesetzt gefunden wurde:

	Gefunden	Berechnet
C^{18}	59,79	60,0
H^{12}	6,63	6,7
N^{2}	15,71	15,6
O^{4}	—	17,7,

von ihm mit der Formel $C^{18}\overset{H^{12}}{\underset{\ddot{N}}{}}N$ ausgedrückt wird, welche aber deutlich eine dem Nitronilanin analog zusammen gesetzte Verbindung ist $= C^{18}H^{9}O\ddot{N}Ak$ $=$ *nicum*Ak. Cahours nennt sie *Nitrocumin.* Sie bildet gelbe Schuppen, welche unter + 100° schmelzen und darauf beim Erkalten krystallinisch erstarren. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und in Aether. In höherer Temperatur destillirt sie grösstentheils unverändert über, wiewohl sich dabei etwas davon zersetzt. Sie reagirt schwach alkalisch auf Reactions-Papier, und neutralisirt Säuren vollständig.

Nitrocumin-Chlorammonium, *nicum*AmCl + $2\dot{H}$, krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in seideglänzenden Nadeln.

Das *schwefelsaure Salz*, *nicum*$\dot{A}m\dddot{S}$, krystallisirt in langen Prismen.

Die Salze von Oxalsäure und Salpetersäure schiessen in asbestähnlichen Nadeln an.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangegelben Nadeln. Alle Salze dieser Basis verändern sich rasch in der Luft und werden dabei grünblau.

Brom wirkt heftig auf das Nitrocumin ein und

1) Compt. rend. XXVI, 315.

bildet dabei eine krystallinische Verbindung, welche basische Eigenschaften besitzt. Durch die Einwirsung von Chlorbenzoyl wird bei + 50 — 60° ein Körper hervorgebracht, welcher nach dem Waschen mit saurem, darauf mit alkalischen und zuletzt mit reinem Wasser sich leicht in siedendem Alkohol auflöst und daraus beim Erkalten in Nadeln anschiesst, welche nach der Formel $C^{32}H^{16}N^{2}O^{6} = C^{18}H^{9}O\ddot{\bar{N}}H^{2}N + C^{14}H^{5}O^{2}$ = *nicum*$\dot{A}d\breve{B}z$ zusammengesetzt sind, so dass sie also der Benzamid-Verbindung des Nitrocumidins entsprechen.

Chlorcinnamyl und Chlorcumyl sollen nach Cahours die Bildung analoger Verbindungen veranlassen, wenn man damit das Nitrocumin behandelt.

Cyancumidin. Sättigt man eine Lösung des Cumidins in Alkohol mit Cyangas, so erhält man nach Hoffmann [1]) lange Nadeln, welche durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt werden können. Die auf diese Weise hervorgebrachte Verbindung wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	74,33	74,53
H^{15}	8,32	8,07
N^{2}	17,35	17,40

$= C^{20}H^{15}N^{2} = Cy + C^{18}H^{13}N$. Sie ist also auf die Weise gebildet, dass sich 1 Atom Cumidin mit 1 Doppelatom Cyan vereinigt hat. Das Cyancumidin giebt mit Salzsäure eine äusserst schwer lösliches Salz.

Flavin. Zufolge einer kurzen Mittheilung wird nach Laurent und Chancel [2]) ein eigenthümliches nicht flüch-

1) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 170.
2) L'Institut, 1848. p. 95.

tiges Alkali erhalten, welches sie *Flavin* nennen, wenn man Binitrobenzon mit Hydrothionammoniak behandelt. Im nächsten Jahresberichte werde ich wohl Gelegenheit haben, genauer darüber zu berichten.

Anderson[1]) hat eine Untersuchung derjenigen Körper angefangen, welche bei der trocknen Destillation von Thierstoffen gebildet werden, und wobei er als Material das sogenannte Knochenöl anwandte, welches in Beinschwarz-Fabriken in grosser Menge gewonnen wird. Das rohe Oel wurde in Quantitäten von 15 Pfund in geräumigen eisernen Retorten rectificirt, wobei anfangs Wasser und Ammoniak übergingen, worauf ein flüchtiges Oel folgte. Nachdem $\frac{3}{4}$ übergegangen waren, kam ein weniger flüchtiges Oel, welches für sich aufgefangen wurde. Nach beendigter Destillation blieb eine voluminöse Kohle in der Retorte zurück. Die mehr oder weniger flüchtigen Oele enthalten verschiedene Basen, und werden besonders aufgefangen. In dem flüchtigeren Theil kann man die Quantitäten von den darin vorhandenen Basen auf $\frac{1}{4}$ Procent vom Gewicht des rohen Oels schätzen. Der weniger flüchtige Theil davon ist dagegen an Basen reicher und er enthält davon ungefähr 2 — 3 Procent vom Gewicht des rohen Oels. Petinin.

Anderson bemerkt hierbei, dass mehrere verschiedene Basen in den verschiedenen Destillaten enthalten sind. Aber er hat als Anfang nur den Theil genauer studirt, welcher in dem flüchtigeren Oel enthalten ist. Vermischt man diese Portion mit Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt worden ist, und schüttelt man sie damit 1 — 2 Wochen

1) Transact. of the R. Soc. of Edinb. XVI. Phil. Mag. XXXIII, 174.

lang, so werden die Basen, besonders wenn man die Behandlung mit Säuren wiederholt, aus dem Oel ausgezogen, und man erhält eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche ausser den Basen ein nicht basisches Oel und Pyrrhol enthält. Die Flüssigkeit wird nun mit mehr Schwefelsäure versetzt und erwärmt, wobei das Pyrrhol weggeht und eine Harzmasse abgesetzt wird. Die von dieser Masse abfiltrirte Lösung wird mit einem Alkali oder mit Kalk vermischt und einer Destillation im Oelbade unterworfen, wobei zuerst eine wasserklare Flüssigkeit übergeht, und darauf ein Oel, welches sich jedoch in der überdestillirten Flüssigkeit auflöst. Am Ende geht ein in Wasser unauflösliches Oel über, welches besonders aufgefangen wird.

Setzt man nun Kali im Ueberschuss zu dem Destillat, so werden die Basen in Gestalt eines Oels abgeschieden. Werden diese dann gesammelt und noch einmal der Destillation unterworfen, so geht wieder zunächst Ammoniak weg, dann fängt die Flüssigkeit an zu kochen bei + 71°, wobei ein klares Oel übergeht, bis der Siedepunkt auf + 100° gestiegen ist, welcher sich dann rasch erhöht bis zu + 115°,5, zwischen welcher Temperatur und + 121° eine bedeutende Quantität Oel überdestillirt. Eine andere bedeutende Quantität von einem Oel destillirt zwischen + 131 — 137°, worauf die Destillation bedeutend nachlässt, bis die Flüssigkeit + 151° warm geworden ist. Alle Destillate, welche vor und bei dieser Temperatur übergehen, sind leicht löslich in Wasser, aber nachdem die Temperatur auf + 179° gestiegen ist, so gehen Körper über, welche sich nur in einer bedeutenden Quantität Wasser auflösen.

Der flüchtigste Theil von dem so zuletzt erhalte-

nen Destillat ist der Gsgenstand von Andersons specielleren Untersuchungen gewesen. Man reinigt ihn von eingemengtem Ammoniak durch wiederholte Rectificationen, worauf man ein Destillat hat, welches bei + 79°,5 siedet und welches ein eigenthümliches flüchtiges Alkali ist, welches den Namen *Petinin* (von *πετευγος*, flüchtig) erhalten hat. Nach einer neuen Rectification über Kali im Wasserbade hat das Petinin folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
C^8	66,66	66,68
H^{10}	13,97	13,88
N	—	19,44,

mit einem Atomgewicht von 900, welches darauf durch Bestimmung des Gehalts an Platin in dem Platindoppelsalze controlirt wurde, wobei sich das nach den Resultaten von 3 Versuchen als Mittel berechnete Atomgewicht zu 898,5 herausstellte. Die Formel dafür ist = $C^8H^{10}N$ = *pet*Ak.

Das Petinin ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht, sehr übel, widrig und aromatisch riecht, ähnlich wie faule Aepfel, und brennend schmeckt. Es kocht bei + 79°,5, ist leichter als Wasser, löst sich leicht in Wasser, Aether und in Oelen auf, so wie auch in verdünnter, aber nicht in concentrirter Kalilauge. Es fällt Eisenoxyd aus seinen Salzlösungen, so wie es auch Kupfersalze fällt und im Ueberschuss das ausgefällte Oxyd wieder auflöst.

Die Salze des Petinins krystallisiren leicht und färben sich nicht in der Luft. Die Salze mit flüchtigen Säuren können unverändert sublimirt werden.

Schwefelsaures Petinin-Ammoniumoxyd wird auf die Weise erhalten, dass man die Säure mit der Base

sättigt. Es verliert Petinin beim Verdunsten, und aus der bis zur Syrupconsistenz verdunsteten Flüssigkeit krystallisirt ein *saures Salz* in Blättern, welche leicht zerfliessen.

Salpetersaures Petinin-Ammoniumoxyd sublimirt sich zu feinen wolleähnlichen Krystallen.

Petinin-Chlorammonium ist sehr leicht löslich in Wasser und lässt sich zu Nadeln sublimiren.

Petinin-Ammonium-Platinchlorid, petAmЄl + PtЄl², wurde folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C^8	16,93	17,26
H^{11}	4,17	3,96
N	—	5,04
Cl^3	—	38,29
Pt	35,46	35,45.

Es schlägt sich mit blassgelber Farbe nieder, wenn man die concentrirten Lösungen von Petinin-Chlorammonium und Platinchlorid vermischt. Es kann durch Umkrystallisiren mit Wasser gereinigt werden, woraus sich das Salz in Gestalt von goldgelben Blättern absetzt. Es löst sich leicht in siedendem Wasser, und wird dabei nicht zersetzt. Alkohol löst es ebenfalls auf.

Setzt man Petinin zu Quecksilberchlorid, so bekommt man einen weissen Niederschlag, welcher aus seiner Lösung in warmem Wasser krystallisirt. In Alkohol ist er leichter, als in Wasser, löslich und er krystallisirt daraus in silberähnlichen Blättern. Durch Kochen mit Wasser wird er zersetzt, wobei Petinin abgeschieden wird und sich ein weisses Pulver absetzt. Er löst sich leicht in kalter Salzsäure auf.

Mit Goldchlorid giebt Petinin einen blassgelben

Niederschlag, welcher sich nicht im Sieden auflöst, und welcher nicht krystallinisch ist.

Von concentrirter Salpetersäure scheint das Petinin nur schwierig zersetzt zu werden. Unterchlorigsaure Kalkerde zersetzt dasselbe sogleich, wobei sich ein höchst reizender Geruch entwickelt. Tropft man Bromwasser in eine Petininlösung, so schlägt sich ein gelbes Oel nieder, welches in Säuren unlöslich ist, und welches nach Anderson's Vermuthung Tribrompetinin ist. In der Flüssigkeit ist dann Petinin-Bromammonium enthalten.

In dem Theil des Destillats, welcher bei der Destillation zwischen + 132° — 137° überging, fand Anderson eine bedeutende Quantität von der Base, welche er schon früher im Steinkohlenöl entdeckt und *Picolin* genannt hatte. Der Verf. analysirte sowohl dieses reine Picolin als auch das Platindoppelsalz davon, und er glaubt, dass das Knochenöl mehr Picolin enthalte, als das Steinkohlenöl. Picolin.

Ausserdem hat Anderson Anilin im Knochenöl gefunden, und er verspricht, diese schönen Untersuchungen in Zukunft fortzusetzen.

Setzt man Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Aldehyd-Ammoniak in Alkohol, so setzen sich nach einigen Minuten weisse glänzende Krystalle ab, welche durch Waschen mit Alkohol rein erhalten werden und welche ein eigenthümlicher Körper sind, den Redtenbacher[1]) und Liebig *Carbothialdin* genannt haben. Carbothialdin.

Dieser Körper ist fast unauflöslich in Wasser und kaltem Aether, schwer löslich in kaltem, aber leicht löslich in warmem Alkohol, und er schiesst daraus

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 43.

unverändert wieder an. Er soll die Eigenschaften einer Base haben, wiewohl nur in einem schwachen Grade. Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird er sogleich aufgelöst, und er scheidet sich daraus in krystallinischer Form unverändert wieder ab. Lässt man aber diese Lösung eine Zeitlang stehen, so setzt sich daraus ein weissgelber und in Wasser unlöslicher Teig ab. Durch Kochen mit Salzsäure zerfällt er in Salmiak, Schwefelkohlenstoff und in Aldehyd. Setzt man zu seiner Lösung in Alkohol Oxalsäure und dann Aether, so scheidet sich daraus oxalsaures Ammoniumoxyd ab. Silbersalze bilden darin einen schwarzgrünen Niederschlag, welcher bald nachher in Schwefelsilber übergeht. Quecksilberchlorid scheidet daraus gelbweisse, käseähnliche Flocken ab. Kupfersalze geben einen dicken grünen Niederschlag. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^5	36.87	37,04
H^5	6,39	6,17
N	17,16	17,28
S^2	39,64	39,51,

was mit der Formel $C^5\ {}^5NS^2$ übereinstimmt, aber das Atomgewicht desselben hat noch nicht durch die Analyse von irgend einer seiner Verbindungen controlirt werden können. Inzwischen scheint seine Bildung durch folgendes Schema erklärt werden zu können:

$C^4H^7NO^2$	$+$	CS^2	$-$	$2H$	$=$	$C^5H^5NS^2$
Aldehyd-Ammoniak.		Schwefelkohlenstoff.		Wasser.		Carbothialdin.

Indifferente Körper. Amidulin.

Schulze [1]) hat mit dem Namen *Amidulin* einen Körper bezeichnet, welcher eine Modification von der

---

1) Journ. für pract. Chem. XLIV, 178.

Stärke ist, und welcher einen Uebergang von dieser zu dem Inulin oder zu Dextrin bildet. Er ist ein Uebergangsglied, welches bei der Verwandlung der Stärke in Dextrin gebildet wird, und welches sich durch seine leichte und vollkommene Löslichkeit in warmem Wasser characterisirt, woraus es sich aber beim Erkalten nach längerer oder kürzerer Zeit wieder absetzt, weil es in kaltem Wasser unauflöslich ist. Von dem Inulin unterscheidet es sich sowohl durch sein Verhalten gegen Jod, als auch dadurch, dass es beim Kochen seiner Lösung in Wasser nicht in Zucker übergeht. Seine Lösung in Wasser dreht die Polarisations-Ebene nach Rechts. Dieses Amidulin wird erhalten, wenn man das Kochen eines Gemisches von Stärke, Wasser und Schwefelsäure unterbricht, so bald sich die erstere aufgelöst hat, worauf es sich nach dem Sättigen der Flüssigkeit in der Wärme mit kohlensaurem Kalk aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten in Flocken absetzt, wenn man sie ruhig stehen lässt. Seine Zusammensetzung ist dieselbe wie die der Stärke.

Reifen der Früchte.

Fremy[2]) hat nun seine Untersuchungen über das Reifen der Früchte in ihren Einzelheiten genauer bekannt gemacht, worüber ein Theil derselben schon im vorigen Jahresberichte, S. 334, mitgetheilt worden ist. Er hat dabei hauptsächlich diejenigen Körper berührt, welche das bis jetzt sogenannte *Pektin* betreffen.

Pektose.

In dem Fleisch der reifen Früchte, so wie auch in gewissen fleischigen Wurzeln, als Möhren, Rüben, u. s. w. enthält die Cellulose einen in Wasser, Alkohol und in Aether unlöslichen Körper, welchen Fremy

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 5.

Pektose nennt, und welcher nicht von der Cellulose befreit werden kann. Von Säuren, unter welchen die Essigsäure jedoch eine Ausnahme macht, wird er in der Wärme in *Pektin* verwandelt, was nicht mit der Cellulose stattfindet. In der Kälte kann ihn aber auch Salzsäure nicht in Pektin umsetzen. Das Vorhandenseyn der Pektose ist es, wovon die Härte der Früchte abhängt, auch ist es das Streben derselben, sich beim Kochen mit Kalk-haltigem Wasser mit Kalk zu vereinigen, welches dieselbe Härte veranlasst. Durch fortgesetztes Kochen oder durch das Reifen der Früchte geht die Pektose in Pektin über.

Pektin. Das *Pektin* findet sich nur in solchen Früchten, welche zu reifen anfangen. Es wird hauptsächlich durch den gleichzeitigen Einfluss von Citronensäure und Aepfelsäure und den der Wärme gebildet. Presst man aus unreifen Aepfeln den Saft aus, so findet man kein Pektin darin, kocht man ihn aber einige Augenblicke mit der Frucht, so entsteht Pektin und die Flüssigkeit wird schleimig. Schlägt man das Pektin aus einem ausgepressten Saft durch Alkohol nieder, so erhält man es verunreinigt mit Dextrin, äpfelsaurem Kalk, einem albuminartigen Körper, so wie mit den Ammoniaksalzen von Pektinsäuren und anderen Säuren, wozu ausserdem noch Verbindungen von Schwefelsäure und Oxalsäure kommen, soweit diese vorher in der Flüssigkeit vorhanden sind. Alle diese Verbindungen sind in dem Pektin älterer Chemiker gefunden worden. Fremy bereitet das reine Pektin auf folgende Weise: Aus dem aus reifen Birnen ausgepressten Saft wird der Kalk durch Oxalsäure niedergeschlagen, so wie darauf der albuminartige Körper durch eine concentrirte Lösung von Gerbsäure. Dann wird Alkohol zugesetzt, welcher

das Pektin in langen gelatinösen Fäden ausfällt, welche mit Alkohol gewaschen und wiederholt abwechselnd in Wasser aufgelöst und durch Alkohol wieder niedergeschlagen werden, bis sie nicht mehr auf Zucker oder Oxalsäure reagiren, worauf man nun reines Pektin hat. Auf seine Reinheit wird es dadurch geprüft, dass man seine Lösung in Wasser mit Barytwasser vermischt, aufkocht und den gefällten pektinsauren Baryt abfiltrirt, wenn nämlich dann die Flüssigkeit keinen organischen Körper mehr enthält.

Das Pektin ist weiss, in Wasser löslich, unkrystallisirbar, reagirt neutral auf Reactionspapiere, wird aus einer verdünnten Lösung in Wasser durch Alkohol gallertartig niedergeschlagen, aber in Fäden, wenn die Lösung concentrirt ist. Es giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag, wofern nicht Parapektin darin enthalten ist, was häufig stattfindet, aber basisches essigsaures Bleioxyd giebt einen reichlichen Niederschlag. Die Lösung des Pektins übt auf polarisirtes Licht keine rotatorische Einwirkung aus. Es verändert sich leicht durch Einwirkung anderer chemischer Agentien. Fremy hat es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{64}	39,71	39,51	40,54	40,67
H^{48}	5,49	5,55	5,47	5,08
O^{64}	54,80	54,94	53,99	54,25,

und er repräsentirt demnach die Zusammensetzung desselben mit der Formel $C^{64}H^{48}O^{64}$[1]).

1) Fremy giebt an, dass er selten oder niemals so reine Stoffe bei diesen Untersuchungen erhalten habe, dass sich nicht nach dem Verbrennen derselben ein geringer Gehalt an unorganischen Einmengungen gezeigt hätte. Demnach bemerkt er, dass er dafür eine gehörige Correction gemacht habe; auf welche Weise?

Wird das Pektin nach anderen Methoden, besonders aus Möhren bereitet, so bildet es oft mit Wasser eine Gelée, während die Lösung des reinen Pektins gummiartig ist. Dieses rührt von einer Verunreinigung mit Pektinsäure oder mit Ammoniaksalzen her, wovon das so erhaltene Pektin noch nicht gereinigt werden konnte.

Parapektin. Kocht man die Lösung des Pektins in Wasser mehrere Stunden lang, so verliert es seine gummiartige Beschaffenheit und geht in *Parapektin* über, welches sich nur durch seine Fällbarkeit mit neutralem essigsaurem Bleioxyd von dem Pektin unterscheidet. Nach dem Trocknen bei + 100° hat es dieselbe Zusammensetzung wie Pektin, aber bei + 140° verliert es 2 Atome Wasser, so dass es nach Fremy nun der Formel $C^{64}H^{46}O^{62}$ entspricht, indem er bei der Analyse folgende Resultate bekam:

	Gefunden					Berechnet
C^{64}	41,97	42,42	43,77	42,88	41,51	41,48
H^{46}	5,98	5,53	5,41	5,68	5,48	4,97
O^{62}	52,05	52,05	50,82	51,44	53,01	53,55.

Das Parapektin scheint sich mit Bleioxyd in 2 Verhältnissen vereinigen zu können, nämlich zu $\dot{P}b\dot{H}C^{64}H^{46}O^{62}$, worin 11,9 Proc. Bleioxyd gefunden wurden, während die Rechnung 10,6 Proc. giebt, und zu $Pb^2C^{64}H^{46}O^{62}$ worin 18,8 bis 19,6 Proc. Bleioxyd gefunden wurden, während die Rechnuug 19,4 Proc. verlangt. Es scheint sich selbst mit noch mehr Bleioxyd vereinigen zu können. Eine Analyse des Parapektin-Bleioxyds mit 2 Atomen Bleioxyd gab für das wasserfreie Parapektin die folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
C^{64}	41,95	41,18
H^{46}	5,42	4,97
O^{62}	52,63	53,85

$= C^{64}H^{46}O^{62}$.

Kocht man das Parapektin mit einer verdünnten Säure, so setzt es sich in einen neuen Körper um, welcher *Metapektin* genannt worden ist, und welcher sehr saure Eigenschaften besitzt, so dass er Lackmus-Papier röthet. Es ist löslich in Wasser, unkrystallisirbar, unlöslich in Alkohol, und bildet beim Behandeln mit Basen die pektinsauren Salze. Die Lösung desselben in Wasser fällt Chlorbarium, was weder mit Pektin noch mit Parapektin der Fall ist. Nach dem Trocknen bei + 100° ist es isomerisch mit Pektin, aber durch Trocknen bei + 140° verliert es 2 Atome Wasser, und es ist dann eben so zusammengesetzt, wie das bei derselben Temperatur getrocknete Parapektin. Bei der Analyse wurden nämlich folgende Resultate erhalten: Metapektin.

	Getrocknet bei + 140°	Im Bleisalze		Berechnet
C^{64}	41,85	41,42	42,17	41,48
H^{46}	5,58	5,60	5,44	4,97
O^{62}	52,57	52,98	52,44	53,55,

welche also der Formel $C^{64}H^{46}O^{62}$ entsprechen.

Das Bleisalz wurde nach der Formel $\dot{P}bC^{64}H^{46}O^{62}$ zusammengesetzt gefunden, indem die Analyse 19,6 und 20,9 Proc. Bleioxyd gab (während die Rechnung 19,4 Proc. verlangt). Das Barytsalz entspricht der Formel $\dot{B}a^{2}C^{64}H^{46}O^{62}$, indem die Analyse 14 und 15 Proc. Baryt gab (während die Rechnung 14,1 Proc. fordert).

Das Metapektin kann mit Säuren zu in Wasser

löslichen Verbindungen vereinigt werden, welche durch Alkohol ausgefällt werden können.

Pektase. Gleichwie in den Trauben neben dem Zucker das Gährungsmittel, das Synaptas neben Amygdalin und das Diastas zusammen mit Stärke vorkommt, eben so ist in den gallertartigen Theilen der Pflanzen nach Fremy ein eigenthümlicher Körper vorhanden, welchen derselbe *Pektase* nennt, und welcher die Gährung veranlasst, welche von ihm die Pektingährung genannt worden ist, und welche in ihren Phänomenen viele Aehnlichkeit mit der Milchgährung hat. Diese Pektase wird erhalten, wenn man frisch ausgepressten Saft von frischen Möhren mit Alkohol ausfällt, wobei jedoch die Pektose, welche vorher in Wasser löslich war, in eine unlösliche Modification übergeht, ohne jedoch dadurch die Eigenschaft zu verlieren, die Pektingährung zu veranlassen. Das Pektin wird durch die Pektase in einen in kaltem Wasser unlöslichen Körper verwandelt, ohne dass sich dabei ein Gas entwickelt, und diese Verwandlung geschieht am besten bei + 30°. Mohrrüben und Runkelrüben enthalten die Pektase in ihrem in Wasser löslichen Zustande, aber Aepfel und saure Früchte enthalten sie in der in Wasser unlöslichen Modification. In der Luft wird die Pektase bald zersetzt; sie fängt an zu schimmeln und verliert dabei ihr Vermögen, die Gährung zu veranlassen. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser verliert sie dasselbe ebenfalls.

Pektosinsäure. Lässt man die Pektase auf das Pektin in der Lösung einwirken, so bildet sich zunächst aus diesem eine eigenthümliche Säure, die *Pektosinsäure*, welche die Ursache ist, dass das Wasser geléeartig wird. Diese Säure bildet sich auch, wenn sehr verdünnte Lösungen von kaustischen oder kohlensauren Alkalien

auf Pektin in der Kälte einwirken. Die Pektosinsäure ist geléeartig, sehr schwer löslich in Wasser, und fast unlöslich in Säuren-haltigem Wasser. Die Lösung davon in siedendem Wasser gelatinirt. Durch siedendes Wasser oder durch Behandlung mit einem Ueberschuss von kaustischen Alkalien und mit Pektase geht sie leicht in Pektinsäure über. In ungebundenem Zustande wird die Pektosinsäure von $C^{32}H^{23}O^{31}$, aber in gebundenem Zustande von $C^{32}H^{21}O^{29}$ ausgemacht, indem er bei der Analyse folgende Resultate bekam:

	Im ungebundenen Zustande			Im Bleisalz		
	Gefunden	Aeq.	Berechnet	Gefunden	Aeq.	Berechnet
C	41,08	32	41,48	42,91	32	43,14
H	5,25	23	4,97	5,18	21	4,71
O	53,67	31	53,55	51,91	29	52,15

Die Formel des Bleisalzes ist $\dot{P}b^2C^{32}H^{21}O^{29}$. Gefunden wurden darin 32,7 Procent Bleioxyd, während die Rechnung 33,4 Proc. giebt. Ein Barytsalz = $\dot{B}a^2\dot{H}C^{32}H^{21}O^{29}$, welches bei der Analyse 24,1 und 24,7 Proc. Baryt gab, während die Rechnung 25,3 Proc. verlangt, wurde erhalten, als er eine Lösung von Pektin mit einer geringeren Quantität von Barythydrat versetzte, als zur Fällung erforderlich ist.

Behandelt man Pektin bei + 30° eine Zeitlang mit Pektase, so geht es zuerst in Pektosinsäure und darauf in *Pektinsäure* über. Die Pektinsäure bildet sich auch, wenn man Pektin mit verdünnten kaustischen oder kohlensauren Alkalien, so wie auch mit Kalk-, Baryt- oder Strontianwasser behandelt. Aus den dabei gebildeten Salzen wird die Pektinsäure durch Behandlung mit einer Säure abgeschieden. Die Pektinsäure ist unlöslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Wasser. Durch anhaltendes Ko- Pektinsäure.

chen mit Wasser wird es jedoch aufgelöst, aber dadurch, dass sie sich in eine neue zerfliessliche Säure umsetzt. So wie sie meistens dargestellt wird, enthält sie gewöhnlich einen albuminartigen Körper[1]). Rein wird sie erhalten, wenn man Mohrrüben mit schwach Salzsäure-haltigem Wasser behandelt und die abfiltrirte Flüssigkeit mit einer genau getroffenen Quantität von kohlensaurem Natron versetzt und dann aufkocht. Dabei geht das gelöste Pektin in Pektinsäure über, welche durch Salzsäure ausgefällt und dann ausgewaschen wird. Wird dabei zu wenig kohlensaures Natron angewandt, so erhält man nur Pektosinsäure; wendet man dagegen zu viel an, so bildet sich Metapektinsäure, indem sich die Flüssigkeit färbt. Dadurch, dass sich die Pektinsäure so leicht verändert, dass sie sich in einer Menge von anderen, besonders Ammoniaksalzen auflöst, dass basische Bleisalze so leicht gefällt werden, u. s. w. ist es so schwierig, pektinsaure Salze in einem bestimmten Verbindungs-Verhältnisse zu bekommen, jedoch ist es geglückt, ein Salz von Baryt darzustellen, dadurch, dass er Pektin in der Kälte und beim Ausschluss der Luft mit einem grossen Ueberschuss an Barytwasser behandelte. Dabei schlägt sich zuerst pektosinsaurer Baryt nieder, welcher allmälig in pektinsauren Baryt übergeht, und welcher nach dem Waschen zuerst im luftleeren Raume und darauf bei + 120° getrocknet wird. Die ungebundene Pektinsäure repräsentirt Fremy mit der Formel $C^{32}H^{22}O^{30}$, indem er bei ihrer Analyse die folgenden Resultate bekam:

1) Berzelius' Jahresb. 1847, S. 611.

	Gefunden			Berechnet
C^{52}	41,35	41,30	41,55	42,29
H^{22}	4,56	5,02	4,75	4,84
O^{30}	54,09	53,68	53,70	52,87.

Aber da die Analyse ihrer Verbindung mit Bleioxyd die folgenden Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{52}	43,91	41,03
H^{20}	4,87	4,58
O^{28}	51,22	51,39

so betrachtet er die wasserfreie Säure als nach der Formel $C^{52}H^{20}O^{28}$ zusammengesetzt, welche er bei der Bestimmung des Gehalts an Baryt in dem Barytsalze bestätigt fand, indem er dabei 26,8, 26,4, 25,7 und 25,3 Procent Baryt bekam, welche Resultate der Formel $\dot{B}a^{2}C^{52}H^{20}O^{28}$ entsprechen.

Setzt man eine geringe Quantität von einem alkalischen, besonders von einem Ammoniaksalze zu einem Wasser, in welchem man Pektinsäure aufgelöst hat, so löst sich diese darin auf, besonders wenn die Säure in dem Salze Citronensäure, Aepfelsäure, Oxalsäure u. s. w. ist. Wird die Lösung dann mit Alkohol vermischt, so schlägt sich daraus ein Doppelsalz von zwei Säuren nieder, was aber nicht von bestimmter Zusammensetzung darzustellen war. Ein solches Doppelsalz löst sich in siedendem Wasser, und die Lösung gelatinirt beim Erkalten. Aehnliche Doppelsalze bilden sich häufig bei der Bereitung des Pektins, dadurch, dass das Material, woraus das Pektin bereitet wird, Cellulose, Pektose, pektinsauren Kalk, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Talkerde enthält, wie dieses z. B. der Fall ist mit Möhren. Die Bildung solcher Doppelsalze kann *jedoch* vermieden werden, wenn man die Möhren 24

Stunden lang mit sehr Salzsäure-haltigem Wasser behandelt, worin sich die Kalkerde- und Talkerdesalze auflösen, während die Pektose dabei keine bemerkbare Veränderung erleidet. Wird das Ungelöste darauf gehörig ausgewaschen und mit schwach saurem siedendem Wasser behandelt, so erhält man reines Pektin.

Kocht man die Pektinsäure mit Wasser, so bildet sich daraus eine in Wasser lösliche Säure, welche *Parapektinsäure* genannt worden ist. Diese Säure bildet sich auch, wenn man ein pektinsaures Salz längere Zeit einer Temperatur von + 150° aussetzt, oder wenn ein pektinsaures Salz mehrere Tage lang mit Wasser gekocht wird. Die Parapektinsäure krystallirt nicht. Sie reagirt bestimmt sauer und giebt mit Alkalien lösliche Salze. Mit Barytwasser giebt sie einen Niederschlag. Die Säure in dem bei + 150° getrockneten Bleioxydsalze entspricht der Formel $C^{24}H^{15}O^{21}$, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden			Berechnet
C^{24}	44,40	43,43	43,83	44,04
H^{15}	4,88	4,78	4,49	4,58
O^{21}	50,72	51,79	51,68	51,38,

und das Salz also ausgemacht wird von $\dot{Pb}^2C^{24}H^{15}O^{21}$, wonach es 40,5 Procent Bleioxyd enthalten müsste; inzwischen geben die Versuche 40,0, 40,78 und 41,3 Procent. Das bei + 110° getrocknete Bleisalz enthält die Elemente von 2 Atomen Wasser mehr. — Nach einer Bestimmung des Gehalts an Kali in dem Kalisalze ist dieses nach der Formel $\dot{K}^2C^{24}H^{15}O^{21}$ zusammengesetzt. Es wurden darin nämlich 23 Proc. Kali gefunden, während die Rechnung nur 22,3 Proc. verlangt.

Die *Metapektinsäure* wird gebildet: 1) wenn man eine Lösung von Pektin mehrere Tage lang sich selbst überlässt; 2) wenn man Pektin in der Wärme mit starken Säuren behandelt; 3) wenn das Pektin mit kaustischen Alkalien im Ueberschuss behandelt wird. Pektosinsäure und Pektinsäure bilden dabei ebenfalls, wiewohl langsamer, Metapektinsäure; 4) wenn man Pektinsäure 2 bis 3 Monate lang in Berührung mit Wasser stehen lässt; inzwischen kann hier die Bildung befördert werden, wenn man sie mit Wärme unterstützt, oder wenn man Säuren zusetzt; und 5) wenn man die Lösung der Parapektinsäure sich selbst überlässt. Metapektinsäure.

Die Metapektinsäure ist löslich in Wasser, unkrystallisirbar, und bildet mit allen Basen lösliche Salze. Ihre Lösung wird weder durch essigsaures Bleioxyd noch durch Kalk- und Barytwasser gefällt, aber wohl durch basisches essigsaures Bleioxyd. Die Metapektinsäure und Parapektinsäure geben mit weinsaurem Kupferoxyd einen Niederschlag, wiewohl kein Reactionsmittel darin einen Gehalt an Zucker entdecken liess. Die Lösung der Metapektinsäure schimmelt leicht in der Luft, und kocht man sie sehr lange Zeit, so entwickelt sich Essigsäure, während ein schwarzer ulminsäureähnlicher Absatz gebildet wird. Die Analyse des bei + 160° getrockneten Bleisalzes gab folgende Resultate:

	Gefunden			Berechnet
C^8	43,77	33,00	43,77	44,04
H^5	4,38	4,98	4,38	4,58
O^7	51,85	52,02	51,84	51,38,

welche der Formel $C^8H^5O^7$ entsprechen, woraus hervorgeht, dass sie dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Parapektinsäure, wiewohl nur $\frac{1}{8}$ so grosses Atom-

gewicht. Fremy giebt an, dass er folgende zwei Verbindungen dieser Säure mit Bleioxyd erhalten habe: $\dot{Pb}^2C^8H^5O^6$, deren Analyse 67,5, 67,8, 67,5 und 68 Proc. Bleioxyd auswies, während die Rechnung 67,2 Proc. verlangt; und $\dot{Pb}^5C^8H^5O^7$, deren Analyse 73,4, 73,8, 74,2 und 73,8 Proc. Bleioxyd gab, die Rechnung dagegen 75,4 Proc.

Pyropektinsäure. Brenzpektinsäure.

Erhitzt man Pektin oder ein von seinen Derivaten, nämlich Pektinsäure, Parapektinsäure oder Metapektinsäure, bis zu + 200°, so entwickelt sich daraus Wasser und Kohlensäuregas, während *Brenzpektinsäure* oder *Pyropektinsäure* zurückbleibt, welche in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkalien auflöst und damit unkrystallisirbare braungefärbte Salze bildet. Ihre Zusammensetzung und Formel, welche jedoch nicht durch Untersuchung eines ihrer Salze controlirt worden sind, wurden folgendermaassen gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	51,32	50,96
H^9	5,33	5,46
O^9	43,35	43,58

$= C^{14}H^9O^9$, woraus sich ihre Bildung aus der Metapektinsäure nach dem folgenden Schema erklärt:

$$2C^8H^5O^7 = C^{14}H^9O^9 + \dot{H} + 2\ddot{C}.$$

Stellt man alle die nach Fremy im Vorhergehenden angeführten Körper mit ihren Formeln zusammen, so erkennt man, dass sie sich sämmtlich durch die Formel $C^8H^5O^7$ oder durch Multipla davon repräsentiren lassen, denen sich die Elemente von gewissen Wasseratomen hinzugesellt haben, und dass die sauren Eigenschaften derselben um so charakteristischer werden, je niedriger das Atomgewicht da-

von ist. Fremy scheint auch vollkommen dargelegt zu haben, dass Pektin und Pektinsäure nicht ungleiche Oxydations-Producte von einerlei Kohlenwasserstoff-Radical sind, weil er zeigte, dass Pektin in Pektinsäure verwandelt werden kann, ohne dass sich dabei zugleich ein anderes Product bildet. Ausserdem giebt Fremy an, dass kein Zucker gebildet wird, wie man bisher geglaubt hat, wenn *reine* Pektinsäure durch anhaltendes Kochen mit Wasser in die in Wasser leicht lösliche Säure übergeht. Fremy stellt die Richtigkeit der einige Male aufgestellten Behauptung, dass Pektin dieselbe chemische Zusammensetzung habe, wie die Cellulose, ganz und gar in Abrede. Endlich erklärt Fremy ganz offen, dass allerdings mehrere Einwürfe wider seine Untersuchungen über diesen Gegenstand gemacht werden könnten, aber er hält sich vollkommen befriedigt, wenn er zur genaueren Erforschung des Problems und dessen Stellung auf wissenschaftlichem Boden nur etwas habe beitragen können, und er ist überzeugt, dass zukünftige chemische Untersuchungen dasselbe allerdings noch weit vollständiger werden lösen können.

Nach den hier aufgeführten Thatsachen glaubt nun Fremy, dass das Pektin in den Früchten von der Einwirkung der darin vorhandenen Säuren auf die Pektose unter dem Einfluss von Wärme herrührt. Was die Bildung der Pflanzengallerten anbetrifft, so gibt er an, dass sie zwar zum Theil von dem durch den Einfluss der Pektase bedingten Uebergange des Pektins in Pektinsäure verursacht werde, dass sie aber meistens von hervorgebrachter Pektosinsäure herrühre, so wie auch von der durch Kochen bewirkten Lösung der Pektinsäure in den in den Früchten vorkommenden Salzen von organischen Säuren, worauf

dann sowohl die Pektosinsäure als auch Pektinsäure beim Erkalten als Gallert abgeschieden werden. Wird eine Frucht mit Wasser erwärmt, so wirkt die in der Frucht vorhandene Aepfelsäure oder Citronensäure auf die Pektose ein und setzt diese in Pektin um; ein Theil von diesem Pektin bleibt in dem Saft und ertheilt diesem eine Schleimigkeit, während ein anderer Theil davon durch den Einfluss der Pektase in Pektosinsäure übergeht, welche dann beim Erkalten die Bildung der Gallert veranlasst. Bei der fortgesetzten Einwirkung wird jedoch die Pektosinsäure in Pektinsäure umgesetzt. — Wird die Frucht rasch erhitzt, so koagulirt die Pektase sogleich und verliert dadurch ihren Einfluss auf das Pektin. Beim Kochen der Früchte ist die Pektase der einzige Bestandtheil, welcher verändert wird.

Unreife Früchte enthalten nur die Pektose, aber kein Pektin. Je nachdem das Reifen fortschreitet und die Frucht weich wird, nimmt der Gehalt an Pektin darin zu. Eine reife Frucht enthält keine Pektose mehr, sondern nur Pektin und besonders Parapektin. In mehreren reifen Früchten ist selbst wenig Pektin enthalten, aber dagegen hauptsächlich Metapektinsäure. Die Früchte durchlaufen also während der Vegetation dieselben chemischen Processe, wie diejenigen, welche durch den Einfluss chemischer Agentien jetzt klar vorgelegt worden sind.

Collodium. Im Handel ist unter dem Namen *Collodium* ein zuerst in Amerika entdecktes und angewandtes technisch-pharmaceutisches Praeparat vorgekommen, welches nichts anderes ist als eine Lösung von Schiesswolle in Aether. Was die Löslichkeit der Schiesswolle in Aether anbetrifft, so haben wir jedoch darüber sehr verschiedene Angaben, weil sie von sehr

vielen Chemikern in Abrede gestellt worden ist. Diese Angaben scheinen darauf zu beruhen, dass entweder Salpetersäure oder salpetrige Säure in die Zusammensetzung der verschiedenen Arten von Schiesswolle eingetreten ist, oder auch dass die Quantität des Oxydations-Products, welche in der explodirenden Verbindung enthalten ist, verschieden war. Zur Bereitung einer Schiesswolle, welche sich in Aether auflöst, giebt Mialhe[1]) folgende Vorschrift: Man vermischt 20 Theile Salpeter mit 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure, und lässt dieses Gemisch 3 Minuten lang auf 1 Theil Baumwolle einwirken. Nachdem diese dann wieder durch Auswaschen gehörig gereinigt und getrocknet worden ist, löst man sie in Aether auf, dem man am besten ein wenig Alkohol hinzugesetzt hat. Buchner und mehrere andere Chemiker haben diese Angabe bestätigt. Diese Lösung in Aether, welche Collodium genannt worden ist, wird als pharmaceutisches Präparat in allen den Fällen angewandt, worin bisher Heftpflaster gebraucht wurde, und es zeichnet sich durch seine zusammenhaftenden und festhaltenden Eigenschaften besonders aus.

Fette.
Bleichen der Fette.

Watt[2]) wendet Chromsäure an, um schlechte und dunkle Talgsorten so wie auch sehr gefärbte Oele, als Palmöl, Leinöl, Rüböl, zu bleichen. Er löst 1 Pfund saures chromsaures Kali in der 4fachen Gewichtsmenge Wasser auf und vermischt die Lösung mit 1½ Pfund Schwefelsäure. Zu ½ Tonne eines stark gefärbten Fetts wird von jener Mischung so viel angewandt, dass 5 — 10 Pfund von dem chromsau-

1) Buchn. Repert. I, 374.
2) Archiv der Pharm. LV, 78.

ren Salz darin enthalten sind. Man reinigt das Fett zuerst dadurch von fremden Stoffen, dass man es ruhig stehen und absetzen lässt, dann wird es bei + 54° mit dem Chromsäure-Gemisch versetzt und so lange umgeschüttelt, bis die Farbe verschwunden und in Erbsengrün übergegangen ist. Zuletzt wird dass Fett mit heissem Wasser ausgewaschen.

Die Wasserlösung enthält Chromoxyd aufgelöst; man versetzt sie zur Sättigung der überschüssigen Schwefelsäure mit Kalk, lässt den gebildeten Gyps absetzen, setzt wieder Kalk zu, wodurch dann Chromoxydhydrat mit noch mal entstandenem Gyps und überschüssiges Kalkhydrat niedergeschlagen wird. Dieser letztere Niederschlag wird auf einer eisernen Platte getrocknet und dann so lange der Glühhitze ausgesetzt, bis sich chromsaurer Kalk gebildet hat, den man darauf mit Schwefelsäure zersetzt. Dadurch bekommt man die verbrauchte Chromsäure wieder, um sie zu neuen Bleichungen anzuwenden.

Ricinstearinsäure. Scharling[1]) hat die Krystalle untersucht, welche sich aus Ricinusöl absetzen, und welche bei + 44° schmelzen. Nach ihrer Verseifung und Wiederabscheidung als Fettsäuren schmelzen sie bei + 75°. Ein bei völlig derselben Temperatur schmelzendes Fett bekam Scharling, als er das flüssige Oel, woraus sich die Krystalle abgesetzt hatten, mit Natron verseifte, die Natronseife mit Bleizucker fällte, und den Niederschlag mit Aether behandelte, wobei ein Rückstand blieb, welcher durch Zersetzung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Abgeschiedenen eine solche fette Säure gab. Durch Analyse dieses Silber-

1) Oversigt over det Kongl. danske Videnskab. Selsk. Forhandl. 1847, p. 95.

salzes dieser Säure fand Scharling die Zusammensetzung derselben der Formel $\dot{A}gC^{32}H^{32}O^{3}$ entsprechend, und er glaubt daher, dass die freie Säure, welche er für *Ricinstearinsäure* erklärt, nach der Formel $\dot{H} + C^{32}H^{32}O^{3}$ zusammengesetzt sey. Seiner Ansicht nach kann sie durchaus nicht mit der Palmitinsäure, womit sie einige Male verwechselt worden ist, verglichen werden, weil diese Palmitinsäure bei + 62° schmilzt.

Scharling[1]) hat den braun gefärbten Thran untersucht, welcher von der Delphinart gewonnen wird, die von älteren Zoologen *Balaena rostrata* genannt wurde, welche aber nach neueren Zoologen der Gattung Hyperodon angehört. Da dieser Delphin auf den Farröreu, woher die in Rede stehende Thransorte kommt, *Dögling* genannt wird, so ist dieselbe Döglingthran genannt worden. Diese Thransorte brennt mit einem weit stärkeren Lichte als gewöhnlicher Thran, und sie wird dabei auch in geringerer Menge consumirt. Bei + 20° ist das specif. Gewicht = 0,868. Wird sie bis zu — 8° abgekühlt und das beim Aufthauen der gefrorenen Masse sich bildende flüssige Oel abtropfen gelassen, so erhält man nur eine geringe Menge von dem festen Fette darin, welches nur eine geringe Quantität von Wallrath enthält, und welches bei + 24° schmilzt. Nach dem Verseifen des Oels mit kaustischem Kali, Zersetzen der Seife mit Kochsalz, Auflösen der Natronseife in Alkohol und weiterer Behandlung mit Aether, um den Wallrath abzuscheiden, bekommt man durch Zersetzung der Lösung in Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd ein Silber-

Dögling-Thran.

1) Journ. für pract. Chemie XLIII, 257.

salz, welches nach der Analyse der Formel $\dot{A}gC^{20}H^{19}O^{3}$ entspricht.

Siedender Alkohol löst die Hälfte seines Gewichts Döglingthran auf, aber bei + 37° nur $\frac{1}{72}$. Bei der Destillation giebt der Thran wenig Acrolein-haltige Producte; er entwickelt dabei zuerst Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas, während eine klare Flüssigkeit überdestillirt, welche grösstentheils von Kohlenwasserstoff-Verbindungen ausgemacht wird. Zuletzt bleibt eine kaum wägbare Quantität von Asche zurück. Er enthält kein Jod, nimmt leicht Sauerstoff aus der Luft auf und wird dadurch immer dickflüssiger.

Döglingsäure. Der Döglingthran giebt bei der Verseifung keine Oelsäure, aber er enthält eine derselben verwandte Säure, welche Scharling *Döglingsäure* genannt hat. Behandelt man den Döglingthran mit Bleioxyd bei + 110 — 130° unter Zusatz von wenig Wasser, so erhält man eine Bleiverbindung, welche bei der Zersetzung mit Salzsäure fette Säuren abscheidet, die sich bei + 20° vollständig in ihrer gleichen Gewichtsmenge Alkohol auflösen. Wird die Bleiverbindung mit Aether geschüttelt, so löst dieser einen Theil davon auf, und dieser wird von zwei nicht weiter untersuchten Bleiverbindungen ausgemacht. Wird dann der in Aether unlösliche Theil durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so bekommt man die Döglingsäure frei. Diese Säure erstarrt einige Grade über 0°, sie ist gelb, röthet Lackmuspapier und ist zufolge der Analyse nach der Formel $C^{38}H^{55}O^{3} + \dot{H}$ zusammengesetzt Wird die Säure mit Ammoniak gesättigt und das Ammoniaksalz durch Chlorbarium zersetzt, so erhält man nach dem Auspressen zwi-

schen Löschpapier und Umkrystallisiren mit Alkohol ein Barytsalz, welches bei + 100° nicht schmilzt, sondern nur zusammensintert. Zufolge der Analyse hat sich das Barytsalz nach der Formel $\dot{B}aC^{38}H^{55}O^{5}$ zusammengesetzt herausgestellt, indem dabei folgende Resultate erhalten wurden:

	Gefunden			Berechnet
C^{38}	63,01	62,71	62,42	62,74
H^{55}	9,62	9,59	9,68	9,61
O^{5}	6,17	6,51	6,70	6,63
$\dot{B}a$	21,20	21,19	—	21,02

Wenn Saalmüllers [1]) Analyse der Ricinölsäure richtig ist, was jedoch noch nicht als entschieden angesehen werden kann, so würde demnach die Döglingsäure 3 Atome und die Ricinölsäure 5 Atome Sauerstoff auf dieselbe Anzahl der Atome von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten.

Wird Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung der Döglingsäure in Alkohol geleitet, so scheidet sich eine gelbe ölartige Verbindung ab, welche nach dem Auswaschen neutral reagirt und *döglingsaures Aethyloxyd* ist = $C^{4}H^{5}O + C^{38}H^{55}O^{3}$. Die Resultate der Analyse waren nämlich folgende:

	Gefunden		Berechnet
C^{42}	77,75	77,25	77,77
H^{40}	12,56	12,85	12,34
O^{4}	9,69	9,90	9,89

Leitet man salpetrige Säure in Döglingthran, so wird er dunkler gefärbt und fest. Der feste Theil wird dann von einem in Alkohol leichtlöslichen Product ausgemacht, ein zweites Product ist darin schwer löslich, so dass es nach der Reinigung seine 10fache

1) S. den vorigen Jahresbericht, S. 367.

Gewichtsmenge von siedendem Alkohol zur Lösung bedarf; es schmilzt bei + 32°.

Scharling hat auch das Destillat untersucht, welches bei der Destillation des Döglingthrans erhalten wird. Dieses Destillat wurde mit kohlensaurem Natron behandelt, mit Wasser ausgewaschen und im Wasserbade rectificirt, wobei eine wasserklare Flüssigkeit erhalten wurde, welche 0,7305 specif. Gewicht bei + 16° hatte, die sich aber doch als ein Gemenge von mehreren Stoffen herausstellte. Wurde sie über Kalium destillirt und dann weiter rectificirt, so wurde ein Product erhalten, welches mit weisser Flamme brannte, und welches Nelken-ähnlich roch. Das specifische Gewicht in Gasform war = 5,81, und die procentische Zusammensetzung wurde C = 85,164 und H = 14,510 Procent gefunden, so dass es der Formel $C^{12}H^{12}$ entspricht, nach welcher Formel das Gas 5,78 specifisches Gewicht haben müsste, wenn die Condensation bis zu 2 Volumen stattgefunden hätte.

Eine Verbindung von 2 Atomen dieses Kohlenwasserstoffs mit 1 Atom Wasser nennt Scharling *Döglingoxyd*, und er glaubt, dass der Döglingthran von 1 Atom Döglingoxyd und von 1 Atom Döglingsäure ausgemacht werde = $C^{24}H^{25}O + C^{38}H^{35}O^{5}$, indem er ihn zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{62}	79,89	80,01	79,648	79,923	80,77
H^{60}	13,98	13,21	13,178	13,078	12,93
O^{4}	6,13	6,78	7,174	6,999	6,90

Fette Säuren des Cocosnussöls.

Görgey[1]) hat bei der Verseifung des Cocosnussöls gefunden, dass dieses Oel mehrere Säuren liefert,

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 290.

welche bisher nicht bemerkt worden sind. Er hat dabei nicht allein die schon von Fehling [1]) gemachte Beobachtung über die Bildung von Capronsäure und Caprylsäure bestätigt, sondern er hat auch gefunden, dass dabei Caprinsäure und Sthamer's Pichurimtalgsäure [2]) — Marsson's Laurostearinsäure [3]) — gebildet werden.

Durch Analysen sowohl der Caprinsäure als auch des Silbersalzes derselben hat er die ältere Formel für diese Säure = $C^{20}H^{19}O^{3} + \dot{H}$ bestätigt. Die Caprinsäure, welche bei dieser Verseifung nur in geringer Menge erhalten wird, schmilzt bei + 30° und besitzt einen schwachen Bockgeruch. Sie löst sich bedeutend in siedendem Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig in glänzenden Schuppen wieder ab. Ihr Barytsalz krystallisirt beim Verdunsten in gestreiften Nadeln. Caprinsäure.

Was aber die Pichurimtalgsäure anbetrifft, so erhielt er sie dadurch, dass er die Ammoniumoxydsalze der Säuren mit Chlorbarium zersetzte, welche überdestillirten, als er das mit Kali behandelte Cocosnussöl mit Schwefelsäure behandelte. Dabei krystallisirte zuerst der pichurimtalgsaure Baryt in voluminösen Flocken aus, und nachher beim weiteren Erkalten schoss der caprinsaure Baryt daraus an. Pichurimtalgsäure.

Der pichurimtalgsaure Baryt krystallisirt in Schuppen aus seiner Lösung in Alkohol. Er löst sich in 10864 Theilen Wasser von + 17°,5 und in 1982 Theilen siedendem Wasser. Er bedarf ferner zur Lösung 1468 Theile Brennspiritus von + 15° und

---

1) Jahresbericht 1847, S. 619.
2) Daselbst, S. 619.
3) Das. 1844, S. 395.

211 Theile in der Siedhitze. Nach einer Mittelzahl von 5 Analysen wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

C^{24}	53,93	53,80
H^{25}	8,67	8,59
O^{3}	—	8,97
$\dot{B}a$	28,45	28,64,

so dass er der Formel $\dot{B}aC^{24}H^{23}O^{3}$ entspricht.

Die Pichurimtalgsäure beträgt die grösste Quantität von den Säuren, welche bei der Verseifung des Cocosnussöls erhalten werden. Beim Erkalten ihrer Lösung in Alkohol schiesst sie in haselnussgrossen Drusen von kleinen nadelförmigen Krystallen an. Das specif. Gewicht bei + 20° ist = 0,883. Sie schmilzt zwischen + 42° und 43°. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\dot{H} + C^{24}H^{23}O^{3}$, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden		Berechnet
C^{24}	71,40	72,35	72,00
H^{24}	11,92	11,98	12,00
O^{4}	—	—	16,00

Pichurimtalgsaures Aethyloxyd = $C^{4}H^{5}O + C^{24}H^{23}O^{3}$ wird erhalten, wenn man Salzsäuregas in eine Lösung der Säure in Alkohol leitet, wobei es sich theils schon während der Operation und theils durch zuletzt hinzugesetztes Wasser abscheidet. Nach dem Reinigen mit kohlensaurem Natron, Wasser und Trocknen über Chlorcalcium ist es eine farblose, dickflüssige, ölartige Flüssigkeit, welche schwach und angenehm käseähnlich riecht, süss schmeckt und 0,86 specifisches Gewicht bei + 20° hat. Es erstarrt bei — 10°, kocht bei + 264° und dieser gefundene Siedepunkt stimmt vollkommen mit Kopp's Gesetz

überein, wenn man von dem Siedepunkte des Essigäthers = 74° ausgeht, wo dann nämlich jedes Atom C^2H^2 den Siedepunkt um 19° erhöht. Das specif. Gewicht des Gases fand Görgey = 8,4, während die Berechnung desselben die Zahl 7,9 giebt. Die Zusammensetzung wurde folgendermaassen gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C^{28}	73,41	73,68
H^{28}	12,42	12,28
O^4	—	14,04

Görgey konnte nicht die von Saint-Evre[1]) gemachte Beobachtung bestätigt finden, nach welcher bei der Verseifung des Cocosnussöls eine Säure erhalten werden sollte, welche nach der Formel $\dot{H} + C^{22}H^{21}O^3$ zusammengesetzt sey, sondern er hält Saint-Evre's Cocinsäure nur für ein Gemenge. Ausserdem hält er es für wahrscheinlich, dass bei dieser Verseifung auch Myristinsäure und Palmitinsäure erhalten würden.

Brodie[2]) hat das Wachs untersucht und dabei den Anfang mit Bienenwachs gemacht. Wird dieses mit siedendem Alkohol behandelt, so zieht derselbe bekanntlich einen Körper aus, der Cerin genannt worden ist, während ein anderer in Alkohol schwer löslicher Körper, das Myricin, ungelöst zurückbleibt. Wird das Cerin durch Umkrystallisiren mit siedendem Alkohol gereinigt, so bekommt es einen Schmelzpunkt von + 70°. Das Cerin verseift sich leicht beim Behandeln mit Kali oder mit Barythydrat. Wird die dadurch gebildete Barytverbindung mit Aether behandelt, so löst sich darin der Körper auf, welcher

Bienenwachs.

1) S. den vorigen Jahresbericht, S. 365.
2) Phil. Mag. XXXIII, 217.

Cerain genannt worden ist, der aber nach Brodie nur in geringer Menge in dem durch Alkohol aus dem Bienenwachse ausgezogenen Theil enthalten ist. Um die bei der Verseifung des Cerins gebildete Säure
Cerotinsäure. rein zu erhalten, welche Brodie *Cerotinsäure* nennt, so ist es nach seiner Angabe nicht erforderlich, das Cerin zu verseifen, sondern man braucht nur eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd zu der Lösung des Cerins in Alkohol zu setzen, den gebildeten Bleiniederschlag in der Wärme abzufiltriren, ihn so lange mit Alkohol und darauf mit Aether zu kochen, als sich dabei noch etwas darin auflöst, und das Bleisalz nun mit Essigsäure zu zersetzen. Nach dem Waschen mit Wasser wird die Cerotinsäure in warmem Alkohol aufgelöst, worauf sie daraus beim Erkalten in Körnern anschiesst. Sie schmilzt bei + 78° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die so erhaltene Cerotinsäure zeigte sich so zusammengesetzt, wie nachher mit I bezeichnet vorkommt. — Wird diese Säure mit Kali behandelt und aus der Kaliverbindung ein Barytsalz bereitet, indem man sie mit Chlorbarium und kohlensaurem Natron fällt, den Niederschlag mit Wasser auswäscht und mit Aether behandelt, und aus diesem Barytsalz die Cerotinsäure wieder abgeschieden, so hat sie nach dem Umkrystallisiren mit Alkohol und Aether einen Schmelzpunkt von + 78—79° und eine procentische Zusammensetzung, wie sie sich aus den Resultaten der folgenden mit II, III und IV bezeichneten Analysen herausstellt:

	I	II	III	IV	Berechnet
C^{54}	78,98	78,63	78,82	78,95	79,02
H^{54}	13,12	13,04	13,04	13,10	13,17
O^{4}	7,90	8,33	8,14	7,95	7,81

Diese Analysen stimmen mit der Formel $\dot{H}$ +

$C^{54}H^{55}O^{3}$ überein, welche Brodie ausserdem durch die Analyse des *cerotinsaurem Silberoxyds* bestätigte. Dieses Silbersalz, welches durch Fällen einer Lösung von cerotinsaurem Ammoniumoxyd in Alkohol mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol erhalten wird, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden					Berechnet
C^{54}	62,04	62,43	—	—	—	62,66
H^{55}	10,22	10,18	—	—	—	10,25
O^{4}	—	—	—	—	—	6,19
Ag	21,52	21,33	21,02	21,02	20,99	20,90

so dass es der Formel $AgC^{54}H^{55}O^{3}$ entspricht.

Cerotinsaures Aethyloxyd, $C^{4}H^{5}O + C^{54}H^{55}O^{3}$, wird erhalten, wenn man Chlorwasserstoffsäuregas lange Zeit in eine Lösung dnr Cerotinsäure in absolutem Alkohol einleitet. Es sieht weichem Wachs ähnlich aus, schmilzt bei + 59—60°, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{58}	79,38	79,55	79,45
H^{58}	13,08	13,08	13,24
O^{4}	7,54	7,37	7,31

Leitet man Chlorgas mehrere Tage lang über geschmolzenes Wachs, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäuregas, während Chlor absorbirt wird. Wenn dann keine Chlorwasserstoffsäure mehr weggeht, so hat sich eine vollkommen durchsichtige, hellgelbe, klebrige und in Fäden ausziehbare Verbindung gebildet, welche nach der Formel $C^{54}H^{42}Cl^{12}O^{4}$ zusammengesetzt ist, indem er darin fand: Chlorcerotinsäure.

	Gefunden		Berechnet
C^{54}	39,82	39,77	39,45
H^{42}	5,10	5,09	5,10
Cl^{12}	51,40	51,28	51,50
O^{4}	—	—	3,95.

Brodie nennt diesen Körper *Chlorcerotinsäure*, weil er die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt. Das Natronsalz ist fast unlöslich in Wasser. Die Aethyloxyd-Verbindung derselben, welche auf dieselbe Weise erhalten wird, sieht der Chlorcerotinsäure ähnlich aus, und ihre Zusammensetzung stimmt mit der Formel $C^4H^5O + C^{54}H^{41}Cl^{12}O^3$ überein, indem darin gefunden wurden:

	Gefunden	Berechnet
C^{58}	40,94	41,11
H^{46}	5,24	5,40
Cl^{12}	50,68	49,99
O^{4}	—	3,50.

Die Cerotinsäure kann, wenn sie rein ist, unverändert überdestillirt werden, aber dies kann nicht mit der unreinen Säure oder dem Cerin geschehen, denn wenn dieses der Destillation unterworfen wird, so geht zuerst ein Oel über, und am Ende der Operation kommt ein fester Körper. Das Oel theilt sich, wenn man es ruhig stehen lässt, in zwei Schichten, wovon die untere ungefähr $\frac{1}{20}$ beträgt. Die leichtere Schicht enthält ein wenig von einer mit Kali ausziehbaren Säure, nach deren Entfernung sie sich fast vollständig in Alkohol auflöst, mit Zurücklassung eines Körpers, welcher Paraffin zu seyn scheint. Dieses leichtere Oel scheint ein Gemisch von mehreren zu seyn, weil es bei der Rectification Producte von ungleicher Zusammensetzung liefert, je nachdem sie bei verschieden hohen Temperaturen übergehen, und

der Sauerstoff-Gehalt darin vermindert sich in dem Maasse, wie die Temperatur höher wird, so dass auch ein Sauerstoff-freies Oel darin enthalten zu seyn scheint.

Brodie glaubt, dass die Cerotinsäure im Bienenwachs ungebunden vorkomme, weil er angeblich durch Auflösen seines gereinigten Cerins in Aether und Umkrystallisiren einen Körper bekam, welcher bei + 78° schmolz, und welcher in allen seinen Eigenschaften mit der Cerotinsäure übereinstimmte, so dass selbst die Analyse eine analoge Zusammensetzung dafür herausstellte.

Die Alkohol-Flüssigkeit, aus welcher die Cerotinsäure angeschossen war, enthält noch eine andere fette Säure, wiewohl nur in geringer Menge. Aus einigen damit angestellten Versuchen zieht Brodie den Schluss, dass sie Margarinsäure ist.

Die Quantität der Cerotinsäure im Bienenwachs kann sehr variiren. In einem englischen Bienenwachs fand Brodie 22 Procent von dieser Säure, aber in einem Wachs von Ceylon fand er davon nicht die geringste Spur. Dieses ungleiche Verhältniss in Rücksicht auf die chemische Zusammensetzung des Bienenwachses stimmt mit der von Lerch gemachten Beobachtung überein, dass Buttersäure und Capronsäure in der Butter eines gewissen Jahrs vorkommen können, während sie in einem anderen Jahre durch Vaccinsäure darin ersetzt sind.

Gleichzeitig hat Brodie [1]) auch ein chinesisches, sogenanntes vegetabilisches Wachs untersucht, von dem er jedoch vermuthet, dass es ebenfalls von einem Insekt abgesondert werde. Es ist weiss und in Chinesisches Wachs.

1) Phil. Mag. XXXIII, 378.

der Masse krystallinisch, aber von fasrig-krystallinischer Textur. Es schmilzt bei + 88°, löst sich schwierig in Alkohol und Aether, dagegen leicht in Naphta. Alkohol löst daraus ein anderes Fett auf. Bei der Destillation giebt es nur eine Spur von Acrolein.

Durch Kochen selbst mit concentrirter Kalilauge scheint es nicht verseift zu werden, aber durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt es sich leicht, und die Masse giebt dann mit Wasser eine milchige Lösung. Wird diese mit Chlorbarium ausgefällt, so kann man aus dem Baryt-Niederschlage mit Alkohol, Aether oder Naphta den basenartigen Bestandtheil ausziehen, welcher in diesem Wachs enthalten ist, und welcher dem Niederschlag nur eingemengt ist. Dieses Oxyd,
Cerotin. welches Brodie *Cerotin* nennt, schmilzt bei + 79°, und es wird rein erhalten, wenn man es mit Alkohol umkrystallisirt. Bei der Analyse hat sich dieses Cerotin folgendermaassen zusammengesetzt gezeigt:

	Gefunden			Berechnet
C^{34}	81,55	81,76	81,59	81,81
H^{66}	14,08	14,25	14,26	14,14
O^{2}	4,37	3,99	4,15	4,05

Dieses Resultat entspricht, wenn man 2 Atome Sauerstoff darin annimmt, der Formel $C^{54}H^{56}O^{2}$. Beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kalk und Kalihydrat entwickelt das Cerotin Wasserstoffgas, während Cerotinsäure gebildet wird = $C^{54}H^{56}O^{4}$, und Brodie hat durch Analysen sowohl dieser Säure als auch ihres Silbersalzes dargelegt, dass sie dieselbe Zusammensetzung hat, wie die, welche aus Bienenwachs erhalten wird, von der sich die in Rede stehende Cerotinsäure nur dadurch unterscheidet, dass sie bei + 81° schmilzt.

Schwefelsaures Cerotyloxyd. Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf fein

zertheiltes Cerotin, so wie es durch Krystallisation aus Alkohol erhalten wird, einwirken, so gehen sie im Laufe einiger Stunden eine Verbindung mit einander ein. Diese Verbindung wird durch Behandeln mit kaltem Wasser gereinigt, indem dieses freie Schwefelsäure auszieht, worauf man sie durch Umkrystallisiren mit Aether noch weiter reinigt. Sie ist dann vollkommen in Wasser löslich, besonders wenn dieses ein wenig Alkohol enthält. Bei einer partiellen Analyse wurde diese Schwefelsäure-Verbindung zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{54}	74,67	74,20	71,31
H^{56}	13,06	12,95	12,84
O^5 S	12,27	12,85	12,85.

Brodie ist der Ansicht, dass dieses Resultat der Formel $C^{54}H^{55}O\dddot{S} + \dot{H}$ entspreche, und er nennt die Verbindung schwefelsaures Cerotyloxyd, indem er den Körper $C^{54}H^{55}$ als das Radical eines eigenthümlichen Oxyds betrachtet, welches Radical er Cerotyl nennt.

Lässt man Chlor einige Tage lang auf im Wasserbade erwärmtes Cerotin einwirken, so bildet sich ein vollkommen durchsichtiger blassgelber Körper, welcher einem Gummiharz ähnlich aussieht, und welcher beim Reiben elektrisch wird. Die bei der Analyse desselben gefundene procentische Zusammensetzung stimmt fast vollkommen mit der Formel $C^{54}H^{40\frac{3}{4}}Cl^{13\frac{1}{4}}O^2$ überein, und sie scheint also die Zusammensetzungsformel $= C^{54}H^{41}Cl^{13}O^2$ auszuweisen, so dass sie deshalb von Brodie, welcher sie mit Chloral vergleicht, *Chlorcerotin-Aldehyd* oder *Chlorcerotal* genannt wird. Chlorcerotin-Aldehyd, Chlorcerotal.

Das Barytsalz, welches zugleich mit dem Cerotin

durch Chlorbarium aus dem mit Kali verseiften chinesischem Wachs gefällt wird, kann von dem Cerotin am besten durch Behandeln mit Naphta-Alkohol oder Naphta-Aether befreit werden. Nachdem die Säure darauf von Baryt befreit worden ist, entfernt man die Naphta davon durch anhaltendes Kochen mit Wasser, und reinigt sie durch Krystallisiren mit Alkohol. Ihr Schmelzpunkt ist nun + 78—79°. Durch Analysen sowohl der Säure als auch ihres Silbersalzes wurde sie als dieselbe Säure erkannt, welche bei der Verseifung des englischen Bienenwachses erhalten wird, und welche vorhin unter dem Namen *Cerotinsäure* angeführt wurde.

Cerotinsäure.

Aus einigen, jedoch nicht vollendeten Versuchen über das *Verhalten der Cerotinsäure bei der Destillation* zieht Brodie den Schluss, dass sie grösstentheils unverändert überdestillirt werden kann, dass sich aber dabei zugleich eine geringe Portion von einem festen Kohlenwasserstoff und Wasser bilden.

Das Destillat, welches beim Erhitzen des chinesischen Wachses erhalten wird, besteht aus zwei Stoffen: *einer Säure,* welche mit Kali daraus ausgezogen werden kann, und welche nach dem Abscheiden aus dem Kalisalze und Krystallisiren mit Aether bei + 80° — 81° schmilzt und *Cerotinsäure* ist, und *einem anderen Körper,* welcher von dem Kali nicht angegriffen wird, und welcher, nachdem die Kaliseife durch Waschen mit Wasser davon entfernt worden ist, zwischen Löschpapier ausgepresst werden muss, um ihn von einem eingemengten Oel zu befreien. Darauf wird er umkrystallisirt zuerst mit Alkohol und darauf mit Aether. Er schmilzt dann bei + 57—58°, ist krystallinisch und dem Körper sehr ähnlich, welcher unter dem Namen Paraffin bekannt ist. Brodie

nennt ihn *Ceroten*, und fand ihn nach der Formel $C^{54}H^{54}$ zusammengesetzt, indem er bei der Analyse folgende Resultate bekam: Ceroten.

	Gefunden		Berechnet
C^{54}	85,60	85,20	85,71
H^{54}	14,39	14,23	14,28

Behandelt man das Ceroten mit Chlorgas, so wird es davon leicht angegriffen, es verliert dabei sein wachsartiges Ansehen, wird gummiähnlich und geht zuletzt in ein Harz über. Je nachdem der Gehalt an Chlor darin vermehrt wird, bekommt es eine immer härtere Beschaffenheit. Die Einwirkung des Chlors geht inzwischen sehr langsam vor sich. Als er die Producte von Zeit zu Zeit untersuchte, bekam er das *Chlorceroten* von so ungleicher Beschaffenheit, Chlorceroten. dass die Resultate der Analysen je nach der Dauer der Einwirkung mit den Formeln $C^{54}H^{35}Cl^{19}$, $C^{54}H^{33}Cl^{21}$ und $C^{54}H^{32}Cl^{22}$ übereinstimmten.

Durch wiederholte Destillationen, besonders wenn diese in einem zugeschmolzenen Rohr unter hohem Druck geschehen, wird das Ceroten in andere Kohlenwasserstoffe umgesetzt, welche einen von + 75 bis + 260° verschiedenen Siedepunkt haben, und es wird dabei zuletzt kein fester Körper mehr gebildet.

Wird das chinesische Wachs durch Umkrystallisiren mit Naphta oder Alkohol gereinigt, dann mit Aether ausgewaschen, mit Wasser ausgekocht und von Neuem mit Alkohol umkrystallisirt, so zeigt es nun seinen Schmelzpunkt bei + 82°, und die folgende Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet
C^{108}	82,31	82,16	82,32
H^{108}	13,57	13,58	13,71
O^{4}	4,12	4,26	4,06,

welche der Formel $C^{54}H^{56}O + C^{54}H^{63}O^{5}$ entspricht, so dass es also cerotinsaures Cerotyloxyd ist. Diese Formel erklärt ferner das Verhalten dieser Wachssorte bei der Verseifung und bei der Destillation.

Chinesischer Talg.

Bork[1]) hat einen chinesischen Talg untersucht. Derselbe hatte eine gelbgraue Farbe, 0,818 specif. Gewicht bei + 12°, schmolz bei + 37° und fing darauf erst bei + 30° wieder an zu erstarren, so dass er nicht eher wieder völlig hart war, als bei + 22°. Er löst sich leicht in Aether, aber schwierig in kaltem Alkohol, dagegen leicht in 75 Theilen siedendem Alkohol. Dieser Talg wird aus den Früchten des chinesischen Talgbaums *Stillingia sebifera* gewonnen. Aus den Schalen der Früchte kann mit Alkohol ein Fett ausgezogen werden, welches bei der Verseifung dieselbe fette Säure liefert, wie der Talg. Nachdem diese fette Säure aus ihrer Verbindung mit Kali durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden worden ist, reinigt man sie durch Umkrystallisirungen mit Alkohol, woraus sie dann in glänzenden Blättern anschiesst. Diese fette Säure, welche Bork

Stillistearinsäure.

Stillistearinsäure nennt, schmilzt bei + 61—62° und ist nach der Formel $\dot{H} + C^{30}H^{29}O^{5}$ zusammengesetzt, indem er bei den Analysen derselben folgende Resultate bekam:

	Gefunden					Berechnet
C^{30}	74,29	74,45	74,17	74,58	74,19	74,41
H^{30}	12,80	12,68	12,42	12,38	12,46	12,37
O^{4}	13,01	12,87	13,35	13,09	13,35	13,22

Diese Zusammensetzung ist dieselbe, als welche Berzelius[2]) aus Walter's Analyse der Bensäure

1) Öfvers. af. K. Vet. Ak. Förhandl. V, 106.
2) Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. V, 438.

(der festen Säure in Behenöl) abgeleitet hat. Aber da diese Bensäure schon bei + 52—53° schmilzt, so ist Bork der Ansicht, dass die Stillistearinsäure bestimmt davon verschieden sey.

Beim Zusammenschmelzen mit Bleioxyd verliert diese Säure 3,71 Proc. Wasser, was 1 Atom entspricht.

Das *Natronsalz* löst sich in 10 Theilen siedendem Alkohol. Aus mehr Alkohol krystallisirt es in dendritisch zusammengehäuften nadelförmigen Schuppen. Das neutrale Salz löst sich in wenig Wasser, wird aber diese Lösung mit mehr Wasser vermischt, so scheidet sich ein *zweifach-saures Natronsalz* ab.

Das *Silberoxydsalz* ist analysirt und dabei zusammengesetzt gefunden worden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{30}	52,59	52,11	51,64
H^{29}	8,58	8,72	8,30
O^{3}	6,44	6,58	6,88
Ag	32,39	—	33,20.

Stillistearinsaures Aethyloxyd wird erhalten, wenn man Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung der Säure in Alkohol einleitet. Es scheidet sich dabei als eine ölartige Schicht an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, und erstarrt nachher krystallinisch. Es riecht angenehm wachsähnlich, schmilzt bei + 22° und wird bei der Destillation zersetzt.

Die Stillistearinsäure giebt bei der Destillation ein Destillat, welches bei + 61—62° schmilzt.

Durch Auflösen und Umkrystallisiren mit Alkohol hat Borch das Stearin aus dem chinesischen Talg ausgezogen. Es schmilzt bei + 30° und wurde nach der Formel $C^{3}H^{2}O + C^{30}H^{29}O^{3}$ zusammenge-

setzt gefunden, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden		Berechnet
C^{35}	75,38	75,68	75,88
H^{51}	12,13	12,13	11,85
O^{4}	12,49	12,19	12,27.

Es ist also stillistearinsaures Lipyloxyd. — Dieses Stearin entwickelt beim Erhitzen Acrolein.

Flüchtige Oele.

Verhalten der flüchtigen Oele gegen Jod.

Will[1]) und Rhodius haben gefunden, dass wenn man Anisöl oder Fenchelöl in eine Lösung von Jodkalium in Wasser, welcher so viel Jod zugesetzt worden ist, als sie auflösen kann, tropft, eine dicke Gallert entsteht, woraus sich ein weisser Körper abscheidet, wenn man sie mit ihrem 6—8fachen Volum Alkohol vermischt. Anisöl und Fenchelöl verhalten sich dabei gleich, aber Cuminöl, Wermuthöl, Chamillenöl, Salbeiöl, Rautenöl, Nelkenöl und Pfeffermünzöl bilden kein ähnliches Product. Das Fenchelöl liefert davon 54,8 Procent. Das daraus erhaltene Product ist schön weiss, nicht krystallinisch, voluminös und elektrisch. Schmilzt weit über + 100° und erstarrt nachher zu einem Glas. Es verflüchtigt sich in höherer Temperatur und riecht wie Anisöl, selbst wenn es aus Fenchelöl bereitet worden ist. In Wasser und Alkohol ist es unlöslich, aber von Aether wird es in bedeutender Menge aufgelöst, und wird durch Alkohol daraus wieder abgeschieden. Kali, Ammoniak, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wirken selbst im Sieden nicht darauf ein. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es im Sieden langsam. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich dadurch roth, aber diese Farbe verschwindet, wenn man sie dann

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXV, 230.

mit Wasser verdünnt. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden		Aus				
Aus Fenchelöl			Anisöl	Aeq.	Berechn.	Aeq.	Berechnet
C 77,90	78,00	77,68	77,20	30	78,2	30	77,99
H —	8,20	8,48	8,49	18	7,8	19	8,22
O —	13,80	13,84	14,31	4	13,9	4	13,79

Legt man hier die von Blanchet und Sell für die Zusammensetzung des Fenchelöls und Anisöls gefundene Formel = $C^{10}H^{6}O$ zu Grunde, um eine Zusammensetzungsformel für das neue Product aus diesen Oelen aufzustellen, so wird sie entweder = $C^{30}H^{18}O^{4}$ oder = $C^{30}H^{19}O^{4}$. Die erstere Formel, welche voraussetzt, dass 3 Atome Oel 1 Atom Sauerstoff aufgenommen haben, muss wohl als diejenige betrachtet werden, welche die Einwirkung des Jods besser erklärt, als die zweite Formel, indem diese voraussetzt, dass sich 3 Atome Oel mit 1 Atom Wasser vereinigt haben.

Leitet man Chlorgas so lange bei + 100° über den neuen Körper, als noch eine Zunahme im Gewicht stattfindet, so erhält man wiederum einerlei Product, mag dazu die neue Verbindung aus Fenchelöl oder aus Anisöl angewandt werden. Bei der Analyse des so durch Chlor hervorgebrachten Products wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden		
	Aus Fenchelöl	Aus Anisöl	Berechnet
C^{30}	52,7	51,5	54,0
H^{15}	4,7	4,8	4,5
Cl^{3}	31,9	32,7	31,6
O^{4}	10,7	11,0	9,9,

wonach Will die Formel $C^{30}H^{15}Cl^{3}O^{4}$ dafür vorschlägt.

Terpin, Terpenthinöl-hydrat.

List[1]) hat den Terpin oder das früher sogenannte Terpenthinölhydrat untersucht. Er bereitete es nach Wiggers' Methode, und er bestätigt dabei die von diesem Chemiker gemachte Angabe, dass die Bildung dieses Körpers durch den Einfluss der Sonnenstrahlen befördert werde. Von der Mutterlauge wird er am besten durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt. List hat ferner die Angaben von Wiggers bestätigt, welche die Zusammensetzung sowohl des krystallisirten Terpins = $C^{20}H^{22}O^{6}$ als auch des geschmolzenen Terpins = $C^{20}H^{20}O^{4}$ = $C^{20}H^{17}O + 3\dot{H}$ betreffen, aber er führt an, dass das erstere schon unter + 100° schmilzt, während der Schmelzpunkt des letzteren + 103° und die Erstarrungs-Temperatur desselben + 91° ist. Kühlt man den geschmolzenen Terpin rasch ab, so erstarrt er zu einer zähen amorphen Masse, welche auch diese Beschaffenheit behält; berührt man sie aber mit einem spitzen Instrument, oder erwärmt man sie bis zu + 86°, oder haucht man darauf, oder lässt man sie mit Dämpfen von Alkohol in Berührung kommen, so fängt sie an zu krystallisiren. Der geschmolzene Terpin zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, und nimmt dadurch an Volum zu. Der Terpin sublimirt sich in höherer Temperatur, aber nur in so weit, als ein Luftstrom durch den Apparat geht. Auch beim Kochen einer Lösung des Terpins in Wasser verflüchtigt sich viel davon mit den Wasserdämpfen.

Der Terpin wird in grosser Menge von krystallisirbarer Essigsäure aufgelöst. Concentrirte Salpetersäure löst ihn ebenfalls auf, aber in der Wärme ent-

1) Ann. der Chem. und Pharm. XXVII, 362.
2) Berzelius' Jahresb. XXVII, 439.

wickelt die Lösung Stickoxydgas. Concentrirte Schwefelsäure bringt damit Terpinol hervor, und dieses bildet mit der Säure eine gelbrothe Masse, welche nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt kein lösliches Barytsalz liefert.

Den Körper = $C^{20}H^{17}O$, welchen Wiggers durch Destillation des Terpins mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bekam, nennt List *Terpinol*, und er hat gefunden, dass er auch durch Einwirkung aller starken Säuren gebildet wird. Schwefelsäure eignet sich dazu am besten, aber die Bildung des Terpinols wird auch durch gewisse organische Säuren veranlasst. Der Einfluss der Säuren scheint nur ein katalytischer zu seyn. Auch saure Salze üben dieselbe Wirkung aus. Der Geruch des Terpinols ist angenehm. Es kocht bei + 168°, und das specif. Gewicht ist 0,852.

Wiggers hat früher gezeigt, dass wenn man Salzsäuregas durch Terpin leitet, ein nach dem Reinigen dünnflüssiges Oel erhalten wird, dessen Zusammensetzung = $C^{20}H^{17}Cl$ war. List hat nun das Einleiten des Salzsäuregases weiter fortgesetzt; es scheidet sich dabei ein Krystallpulver ab, welches den weiteren Einfluss verhindert. Das Krystallisations-Gefäss wurde daher erwärmt, um die Krystalle aufzulösen, und das Einleiten des Gases fortgesetzt, bis dasselbe nicht mehr absorbirt wurde. Darauf bildeten sich dann beim Erkalten Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren mit Alkohol vollkommen perlmutterglänzend und nach der Formel $C^{20}H^{18}Cl^2$ = $C^{20}H^{17}Cl$ + HCl zusammengesetzt waren, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	57,085	57,475
H^{18}	8,719	8,603
Cl^{2}	34,457	33,922

Sie sind also eben so zusammengesetzt, wie die Chlorverbindung, welche schon früher aus Citronenöl [1]) dargestellt worden ist; inzwischen haben sie andere Eigenschaften. Sie lösen sich nämlich in bedeutender Menge in Alkohol auf, während die Verbindung aus Citronenöl nur wenig davon aufgelöst wird. Ihr Schmelzpunkt ist + 50° und die Erstarrungs-Temperatur + 46°. Man erhält sie auch, wenn das Terpinol mit Chlorwasserstoffsäuregas, und selbst wenn Terpin oder Terpinol mit concentrirter flüssiger Chlorwasserstoffsäure behandelt wird. Bei der Destillation entwickelt die Verbindung Chlorwasserstoffsäure, und wird die Destillation mehrere Male nach einander wiederholt und das Destillat zuletzt über kaustischen Kalk rectificirt, so erhält man ein dünnflüssiges, sehr stark Licht brechendes Oel, welches nach Rosmarin riecht, und welches nach der Formel $C^{20}H^{16}$ zusammengesetzt ist. Dieses Oel liefert mit Salzsäure nicht wieder die feste Verbindung, so wie es auch mit Salpetersäure und Alkohol nicht wieder Terpin bildet. Kocht man die Chlorverbindung mehrere Tage lang mit Wasser, so zersetzt sie sich mit Bildung von Terpinol.

Römisches Kamillenöl.

Gerhardt [2]) hat das aus Anthemis nobilis dargestellte sogenannte römische Kamillenöl untersucht. Es hatte eine grüne Farbe und einen angenehmen Geruch. Es fängt bei + 160° an zu sieden und

1) Berzelius' Jahresb. XIV, 304.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 96.

die Siede-Temperatur steigt dann allmälig auf + 180°—190°, bei welchem Grade sie sich lange Zeit erhält und ¾ von dem Oel überdestilliren. Zuletzt erhöht sich der Siedepunkt bis auf + 210°, was durch eingemengtes Harz veranlasst wird. Das zwischen + 200 und 210° überdestillirte Oel fand Gerhardt bei der Analyse procentisch zusammen gesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C	75,57	76,61	76,00
H	10,57	10,66	10,78
O	13,86	12,73	13,22

Das auf diese Weise rectificirte Oel reagirt schwach sauer. Eine Lösung von kaustischem Kali in Wasser greift es nicht an; erhitzt man es dagegen mit Kalihydrat, so bildet sich eine gelatinöse Masse, ohne dass sich dabei ein Gas entwickelt, und Wasser scheidet aus dieser Masse unverändertes Oel ab. Erhitzt man die gelatinöse Masse weiter, oder erhitzt man das römische Kamillenöl mit einer Lösung von Kali in Alkohol, so bildet sich eine Säure unter Freiwerden eines Kohlenwasserstoffs.

Schmilzt man das römische Kamillenöl mit einem Ueberschuss an Kali zusammen, so schwillt die Masse bedeutend auf, es geht Wasserstoffgas weg, so wie auch ein angenehm riechender Kohlenwasserstoff. Behandelt man darauf das Kalisalz mit Schwefelsäure im Ueberschuss, so entwickeln sich scharfe Dämpfe, welche sich leicht zu schönen Nadeln condensiren. Diese Nadeln lassen sich mit Wasser umkrystallisiren, sind sehr schmelzbar und verflüchtigen sich im Sieden mit Wasserdämpfen. Bei einer Analyse der geschmolzenen Säure wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{10}	59,7	60,0
H^{8}	8,0	8,0
O^{4}	32,3	32,0

wonach es scheint, dass sie Angelikasäure ist. Diese Säure ist in dem römischen Kamillenöl enthalten und darin die Ursache, dass dasselbe sauer reagirt. Sie scheint sich darin in Folge einer reinen Oxydation zu bilden.

Kocht man das römische Kamillenöl einige Minuten lang mit einer Lösung von Kali in Alkohol, so vereinigt sich der Sauerstoff-haltige Theil mit dem Kali, während ein Kohlenwasserstoff in dem Alkohol aufgelöst bleibt. Wird diese Lösung abdestillirt und die rückständige trockne Masse mit Schwefelsäure vermischt, so scheidet sich eine ölartige Säure ab, welche den Geruch der *Valeriansäure* besitzt, und dass sie diese Säure ist, bestätigte sich durch die Bestimmung der Quantität von Basis, welche in ihrem Barytsalze und Silbersalze gebunden wird.

Der Kohlenwasserstoff, welcher bei der Behandlung des römischen Kamillenöls mit Kalihydrat frei wird, oder bei der Behandlung des Oels mit einer Lösung von Kali in Alkohol aufgelöst bleibt, riecht, nachdem er über Kalium rectificirt worden ist, nach Citronen und kocht bei + 175°. Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	87,8	88,2
H^{16}	11,8	11,8,

wonach Gerhardt die Formel $C^{20}H^{16}$ dafür aufstellt. Mit rauchender Schwefelsäure geht er keine Verbindung ein.

Gerhardt konnte den Sauerstoff-haltigen Theil

des römischen Kamillenöls nicht im reinen Zustande darstellen. Inzwischen glaubt er, dass er von $C^{10}H^{8}O^{2}$ ausgemacht werde, und er nennt ihn den Aldehyd der Angelikasäure. Das Oel selbst betrachtet er als ein Gemenge von $C^{20}H^{16}$ mit dem eben angeführten Aldehyd.

Gerhardt[1]) hat ferner das flüchtige Oel aus der Ruta graveolens untersucht, welches schon vor einigen Jahren von Will[2]) studirt wurde. Dieses Oel fängt bei + 218° an zu sieden, aber dieser Siedepunkt erhöht sich dann allmälig bis auf + 236°. Nach der Rectification kocht es bei + 233°. Die zuerst überdestillirte Portion wurde zusammengesetzt gefunden aus: Rautenöl.

C	77,65
H	12,80
O	9,55,

welches Resultat zu keiner Formel führt, sondern nur ein Gemisch auszuweisen schien. Als dann der zuletzt übergegangene Drittheil der Analyse unterworfen wurde, so gab dieser folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	76,69	76,95	76,92
H^{20}	12,87	12,85	12,84
O^{2}	10,44	10,20	10,24,

welche mit der Formel $C^{20}H^{20}O^{2}$ übereinstimmen.

Wird das Rautenöl mit einem Gemisch von Kalk und Kali behandelt, so vereinigt es sich damit, und erhitzt man das Gemisch bis zu + 290°, so entwickelt sich daraus kein Gas. Setzt man dann Chlorwasserstoffsäure zu dem gelben Rückstande, so giebt

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 103.
2) Berzelius' Jahresbericht XXI, 351.

er ein Harz, so wie auch noch viel unverändertes Oel. Leitet man das Rautenöl über geschmolzenes Chlorcalcium, so entwickelt sich viel Kohlenwasserstoff, aber diese Verhältnisse sind nicht weiter studirt worden.

Löst man das Rautenöl in der 3 bis 4 fachen Volummenge Alkohol und leitet man in diese Lösung einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäuregas, so scheidet sich aus der braunen rauchenden Flüssigkeit (nachdem die flüchtigsten Theile davon abdestillirt worden sind) durch Wasser ein Oel ab, welches nach der Rectification einen angenehmen Fruchtgeruch besitzt. Es kocht zwischen + 230 und 235°, wird nicht von Kali angegriffen, erstarrt viel eher, als Rautenöl, und die Krystalle schmelzen bei + 13°. Inzwischen hat sich dieses Oel bei der Analyse eben so zusammengesetzt herausgestellt, wie das Rautenöl, und Gerhardt betrachtet es daher als eine isomerische Modification von diesem.

Gerhardt bemerkt, dass das Rautenöl so zusammengesetzt sey, wie wenn es der Aldehyd der Caprinsäure wäre. Salpetersaures Silberoxyd wird nicht dadurch verändert, aber nach einem Zusatz von Ammoniak wird Silber daraus reducirt.

Erhitzt man 1 Theil Rautenöl mit gewöhnlicher Salpetersäure, und setzt man dann ein gleiches Volum Wasser zu, so findet darauf eine heftige Einwirkung statt, und wenn man nach Beendigung derselben noch so lange kocht, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln, die Lösung abgiesst und den Rückstand mit Kali behandelt, so scheidet sich ein nicht saures, aber scharf riechendes Oel ab. Wird darauf die Kalilösung durch Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich eine ölartige Säure ab, welche sich

nachdem sie durch Destillation von einem harzartigen Körper befreit worden war, als *Pelargonsäure* heraus-stellte. Pelargonsäure.

Die Pelargonsäure ist wenig löslich in Wasser, aber doch so viel, dass das Wasser Lachmuspapier röthet. Beim Behandeln mit Ammoniak bildet sie eine gelatinöse, durchsichtige Masse, welche sich in mehr Wasser oder in warmem Wasser auflöst, aber aus dem letzteren scheidet sich das Ammoniaksalz beim Erkalten, gleichwie Stärke, wieder ab. Das Salz löst sich leicht in Alkohol.

Das Barytsalz schiesst aus Alkohol in glänzenden Blättern an. Nach einer Mittelzahl von 5 unter sich übereinstimmenden Analysen enthält dasselbe 30,26 Barium, was mit der Formel $\dot{Ba}C^{18}H^{17}O^{5}$ übereinstimmt, indem diese 30,2 Procent Barium voraussetzt. Es löst sich beim Siedpunkte in vielem Wasser auf.

Das aus der Pelargonsäure bereitete Silberoxydsalz wurde nach dem Trocknen bei + 160° zusammen gesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{18}	40,3	40,7
H^{17}	6,4	6,4
O^{4}	12,4	12,2
Ag	40,8	40,7.

Setzt man eine Lösung von pelargonsaurem Ammoniumoxyd in Alkohol zu salpetersaurem Kupferoxyd, so bildet sich ein grünblauer Niederschlag, welcher in siedendem Alkohol auflöslich ist. Beim Verdunsten setzt die Alkohollösung ölartige Tropfen ab, die mit Alkohol eine Lösung geben, aus welcher sie beim Erkalten wieder in Körnern auskrystallisiren, welche nach dem Trocknen bei + 100° analysirt wurden und dabei Resultate gaben, die der Formel

$\dot{C}uC^{18}H^{17}O^{3} + 2\dot{H}$ entsprechen, indem darin 19,3 Kupferoxyd gefunden wurden und die Rechnung 19,2 davon verlangt.

Gerhardt giebt an, dass er bei der Behandlung des Rautenöls mit Salpetersäure auch noch eine andere Säure bekommen habe, deren Barytsalz sich in Alkohol weniger leicht löslich zeigte, als das pelargonsaure Salz. Nach dem darin gefundenen Gehalt an Barium, nämlich = 28,2 Proc., hält er die Säure darin für Caprinsäure, weil caprinsaurer Baryt, $\dot{B}aC^{20}H^{19}O^{3}$, 28,4 Procent Barium enthält. Die durch Schwefelsäure daraus abgeschiedene Säure besass einen Bockgeruch.

Cahours[1]) hat, wie es scheinen will, schon früher, als Gerhardt, das Rautenöl untersucht. Dasselbe besitzt seiner Angabe zufolge nach mehrfachen Rectificationen einen fixen Siedepunkt von + 228—230°. Zwischen — 1 und 2° erstarrt es zu durchsichtigen glänzenden Nadeln, und diese Krystalle wurden bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

C^{20}	76,59	76,75	76,89
H^{20}	12,83	12,89	12,76
O^{2}	10,58	10,36	10,36

Diese Resultate stimmen mit der von ihm und von Gerhardt vorgeschlagenen Formel $C^{20}H^{20}O^{2}$ überein. Cahours erklärt sie für den Aldehyd der Capronsäure.

Rautensäure. Durch Behandlung des Rautenöls mit concentrirter Salpetersäure bildet sich nach Cahours eine fette Säure, welche er *Rautensäure* nennt. Sie ist nach der Formel $C^{20}H^{20}O^{4} = \dot{H} + C^{20}H^{19}O^{3}$ zusammengesetzt, und soll viele Aehnlichkeit mit der

1) Compt. rend. XXVI, 262.

Caprinsäure und Capronsäure haben. Behandelt man die Rautensäure mit Phosphorsuperchlorid, so bildet sich ein flüchtiges Liquidum, welches Cahours *Rutylchlorür* nennt, und welches nach der Formel $C^{20}H^{19}ClO^{2}$ zusammengesetzt sein soll. Beim Behandeln dieses Chlorürs mit Kali sollen rautensaures Kali und Chlorkalium gebildet werden.

Je nachdem das Rautenöl einer längeren oder kürzeren Einwirkung der stärkeren Salpetersäure ausgesetzt wird, soll man verschiedene Säuren erhalten, z. B. = $C^{18}H^{18}O^{4}$, $C^{16}H^{16}O^{4}$ und ausserdem selbst noch solche, welche eine noch einfachere Zusammensetzung haben.

Oel aus der Matricaria Parthenium.

Dessaignes und Chautard[1]) haben das grüne Oel untersucht, welches durch Destillation der blühenden Zweige von Matricaria Parthenium mit Wasser erhalten wird. Das Oel setzt zuweilen, aber nicht immer, ein Stearopten ab, wenn man es ruhig stehen lässt. Kühlt man es aber bis zu — 4—5° ab, so erhält man davon immer eine bedeutende Menge in Krystallen. Dieses Stearopten riecht stark nach Campher, schmilzt bei + 175° und siedet bei + 204°. Die procentische Zusammensetzung wurde wie folgt gefunden:

C	78,76
H	10,69
O	10,55,

so dass sie also dieselbe ist, wie die des Camphers der Laurineen.

Das von dem Stearopten durch freiwilliges Absetzen befreite Oel wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

1) Journ. de Pharm. XIII, 241.

C	77,60	77,96
H	10,37	10,60
O	12,03	11,44.

Das Matricariaöl scheint ein Gemenge von mehreren Oelen zu seyn. Es fängt bei + 160° an zu kochen, aber der Siedepunkt steigt dann bald nachher auf + 205°, und zwischen 205 und 220° destillirt der grössere Theil davon ab, mit Hinterlassung eines gefärbten Rückstandes. Die verschiedenen Fractionen der Destillation zeigten sich folgendermaassen zusammengesetzt:

	160—168	170—180	210—216	216—220°
C	86,46	85,77	77,02	76,92
H	11,58	11,22	10,24	10,37
O	1,96	3,01	12,72	12,71,

weshalb Dessaignes und Chautard der Ansicht sind, dass in diesem Oel ein Kohlenwasserstoff = C^5H^4 enthalten sey, und ausserdem ein anderes Sauerstoff-haltiges Oel, welches aber mehr Sauerstoff enthält, als Campher.

Verhalten des Camphers gegen gewisse Gase.

Bineau [1]) hat das Verhalten des Camphers gegen einige Säuren untersucht. Der Campher absorbirt unter dem gewöhnlichen Atmosphären-Druck und bei gewöhnlicher Temperatur begierig schwefligsaures Gas, und er bildet damit eine flüssige farblose Verbindung, welche schwerer als Wasser ist, und welche Jod in reichlicher Menge auflöst. In Berührung mit der Luft giebt sie bald schweflige Säure ab, mit Zurücklassung von reinem Campher, und dasselbe findet auch statt, wenn man die Verbindung mit Wasser behandelt. Die Quantität der schwefligen Säure, welche von einer bestimmten Menge des Camphers

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 326.

absorbirt wird, ist sehr veränderlich und abhängig sowohl von der Temperatur als auch von dem Luftdruck. Der mit schwefliger Säure gesättigte Campher kann noch eine bedeutende Quantität Campher auflösen, ohne dass er sein äusseres Ansehen verliert.

Im Stickoxyd erleidet der Campher keine Veränderung, lässt man aber noch Sauerstoffgas hinzutreten, so bildet sich dieselbe Verbindung, wie wenn man den Campher mit Untersalpetersäure behandelt. Die gebildete Verbindung ist flüssig und gelb gefärbt, stösst in der Luft rothe Dämpfe aus, bis sie sich mit einer Kruste von Campher überzogen hat. Von Alkohol und Aether wird sie mit Gas-Entwickelung aufgelöst. Sie löst auch Jod auf, aber in geringerer Menge, als die Verbindung mit schwefliger Säure. Setzt man diese Verbindung der Einwirkung von schwefliger Säure aus, so wird diese absorbirt unter Entwickelung von rothen Dämpfen, und es bildet sich dann eine krystallinische Verbindung, welche in der Luft rothe Dämpfe ausstösst, und welche sehr zerfliesslich ist. Durch Wasser wird sie zersetzt und Campher daraus niedergeschlagen. Bei ihrer Analyse wurden keine übereinstimmende Resultate erhalten.

Der Campher absorbirt ferner Chlorwasserstoffsäuregas, aber die Quantität von diesen variirt sehr sowohl nach der Temperatur als auch nach dem Druck.

Fluorkieselgas uud Schwefelwasserstoffgas üben bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf den Campher aus.

Das Gas von wasserfreier Schwefelsäure verwandelt den Campher in eine weiche und schwach braune Masse, woraus Wasser den grössten Theil des Camphers wieder abscheidet.

Furfurol. Das Oel, welches zuerst von Döbereiner bei der künstlichen Bereitung von Ameisensäure als ein Nebenproduct entdeckt wurde, von dem aber Stenhouse [1]) nachher zeigte, dass es auch ohne die Mitwirkung von Braunstein hervorgebracht werden könne, hat in den letzteren Zeiten durch die von Fownes [2]) darüber gemachten Erfahrungen ein grosses Interesse gewonnen. Mit diesem Oel, welches jetzt *Furfurol* genannt wird, hat nun Cahours [3]) einige Untersuchungen angestellt. Er destillirte 1,5 Kilogrammen Kleie mit einem Gemisch von 1,5 Kilogrammen concentrirter Schwefelsäure und 3 Liter Wasser und er bekam dabei 2,73 Procent Furfurol vom Gewicht der Kleie. Als er dann 2 Kilogr. Kleie mit einem Gemenge von 1,5 Kilogr. Schwefelsäure und 4 Liter Wasser destillirte, erhielt er nur 2,52 Proc. vom Gewicht der Kleie, und bei einem dritten Versuche lieferten 4 Kilogr. Kleie durch Destillation mit 3,2 Kilogr. Schwefelsäure und 10 Liter Wasser 2,58 Procent Furfurol. Da dieses Oel in der Kleie noch nicht fertig gebildet enthalten ist, und man es nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Lignin, Stärke oder Gluten erhält, so glaubt Cahours, dass es auf Kosten eines anderen in der Kleie vorhandenen Körpers gebildet werden müsse. Cahours fand den Siedepunkt des Furfurols = 162° und das specifische Gewicht des Gases davon = 3,342 und 3,346. Er hat es analysirt, und die dafür gefundene procentische Zusammensetzung stimmt mit der nach Fownes' Analyse überein, nämlich:

---

1) Berzelius' Jahresb. XXI, 328.
2) das. XXVI, 582.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 277.

	Gefunden		Berechnet
C^{10}	62,31	62,38	62,50
H^4	4,29	4,23	4,17
O^4	33,40	33,39	33,31.

Er ist daher der Ansicht, dass die Formel, welche die Zusammensetzung des Furfurols repräsentirt, = $C^{10}H^4O^4$ werden muss, weil das danach berechnete specif. Gewicht für das Gas = 3,349 wird. Chlor und Brom verwandeln das Furfurol in schwarze harzartige Producte. Das Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure ist Oxalsäure. Ein Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure so wie auch Chromsäure verwandeln dasselbe in eine braune Masse.

Cahours giebt an, dass er Fownes' ältere Angaben bestätigt gefunden, und die Beobachtung gemacht habe, dass wenn das Furfuramid (das Product der Einwirkung von Ammoniak auf Furfurol) in Alkohol aufgelöst der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wird, aus einer verdünnten Lösung und beim langsamen Einleiten des Gases ein weisses krystallinisches Pulver niedergeschlagen wird, dass aber, wenn die Lösung concentrirt und warm ist, und wenn das Einleiten des Gases rasch geschieht, sich ein harzartiger Körper bildet und abscheidet, der aber dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das krystallinische Pulver. Die so gebildete Verbindung nennt Cahours *Thiofurfol*, und er fand sie zusammengesetzt aus: Thiofurfol.

	Gefunden			Berechnet
C^{10}	53,78	55,63	53,29	53,58
H^4	3,74	3,64	—	3,58
S^2	28,28	28,17	—	28,58
O^2	—	—	—	14,26

aber er glaubt, dass die Elemente in der Formel verdoppelt werden müssen.

Leitet man Selenwasserstoff in eine Lösung von Furfuramid in Alkohol, so bekommt man eine analoge Selenverbindung, welche er *Selenfurfol* nennt, und welche nach der Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff analog zusammengesetzt zu sein scheint, wie das Thiofurfol, nur dass sie Selen anstatt Schwefel enthält.

Das Thiofurfol schmilzt beim Erhitzen und stösst dann einen starken angenehmen Geruch aus. Es verbrennt mit blauer wenig rusender Flamme. Bei der Destillation giebt es einen schönen, krystallinischen, Schwefel-freien Körper, welcher nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren mit Alkohol gelblich und diamantglänzend ist, in Nadeln krystallisirt, sich nicht in kaltem Wasser löst und auch nur in geringer Menge in warmem Wasser. Dagegen wird er leicht von Aether und Alkohol aufgelöst und die Lösung in dem letzteren färbt sich leicht braun. Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure. Dieser Körper wurde von Cahours zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden					Berechnet
C^{18}	72,72	72,90	72,87	72,99	72,89	72,97
H^{8}	5,31	5,24	5,36	5,20	5,23	5,40
O^{4}	21,81	21,86	21,77	21,81	21,88	21,73,

er schlägt daher die Formel $C^{18}H^{8}O^{4}$ dafür vor, glaubt aber doch, dass das wahre Atomgewicht vielleicht ein Multiplum davon seyn könne.

Sinapis nigra und alba.

Cassebaum[1]) hat die Bereitungsmethode der im schwarzen und weissen Senf angegebenen verschiedenen Bestandtheile genauer geprüft.

1) Archiv der Pharm. LIV, 301.

Durch Auspressen des schwarzen Senfs bekam er 20 Proc. von einem fetten Oele. Was das Sinapisin und Sulfosinapisin anbetrifft, so hat er es nach den Methoden, welche zu deren Bereitung von anderen Chemikern angewandt worden sind, nicht darstellen können. Eben so stellt er die Existenz des grünen Körpers in Abrede, welcher nach Fauré durch Aether daraus ausziehbar seyn sollte. Bei den Versuchen, um nach Fremy's und Bussy's Angaben das myronsaure Kali daraus darzustellen, zeigte es sich, dass die danach erhaltenen Krystalle schwefelsaures Kali waren. Als er dann den bereits mit Alkohol behandelten Rückstand von schwarzem Senf mit lauwarmem Wasser auszog, die Lösung verdunstete und den Rückstand mit Alkohol vermischte, so schied sich daraus eine klebrige Masse ab, welche von Bussy nicht bemerkt worden war, und welche bei der Behandlung mit Myrosin Senföl bildete.

Das Myrosin wird am besten nach Bussy's Angabe erhalten, wenn man nämlich den durch Pressen von fetten Oelen befreiten Kuchen von schwarzem Senf mit siedendem Wasser (Alkohol?) behandelt, den Rückstand mit 2 — 3 Theilen kaltem Wasser anrührt, die entstehende Lösung abfiltrirt und einige Tage bei + 56⁰ stehen lässt, dann verdunstet und mit Alkohol vermischt, welcher nun das Myrosin als weisses Pulver abscheidet, characterisirt durch seine Eigenschaft, dass es mit dem Mehl von schwarzem Senf die Bildung des flüchtigen Senföls veranlasst.

Was das Senföl anbetrifft, so findet sich dieses bekanntlich nicht fertig gebildet in dem schwarzen Senf, sondern es wird durch den Einfluss des Myrosins auf andere Bestandtheile darin, oder auf den nach Cassebaum vorhin erwähnten klebrigen Kör-

per hervorgebracht. Cassebaum hat folgende Methode angegeben, um dieses Oel in grösster Quantität zu erhalten: Man lässt den durch Auspressen von fettem Oel befreiten Senf mit kaltem Wasser mehrere Stunden lang maceriren, und destillirt dann die Masse in einer verzinnten Blase (weil das Oel in einer kupfernen zersetzt wird) so rasch wie möglich, nachdem man der Masse in der Blase so viel Kochsalz zugesetzt hat, als man Senf angewandt hatte.

Zur Bereitung des Sulfosinapisins aus weissem Senf empfiehlt Cassebaum die von Henry und Garot angegebene Methode, und durch seine Versuche mit weissem Senf glaubt er überhaupt zu folgenden Resultaten gekommen zu seyn: 1) Der weisse Senf enthält kein flüchtiges Oel; 2) Die saure Reaction der Auszüge von weissem Senf sowohl mit Alkohol als auch mit Wasser rührt nicht von Rhodanwasserstoffsäure her; 3) Die Eigenschaft, Eisenoxydsalze zu röthen, gehört dem Sulfosinapisin an: 4) Die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Alkalien Senföl zu bilden, kommt nicht dem Sulfosinapisin zu.

Harze. Dammarharz. Dulk[1]) hat das Dammarharz studirt, und er ist dabei zu anderen Resultaten gekommen, als welche bereits darüber von Thomson[2]) vorgelegt worden sind. Das Harz fängt bei + 73° an zu schmelzen, und es lässt beim Verbrennen 0,215 Procent von einer Asche zurück, welche aus Schwefelsäure, Eisenoxyd, Kalk und besonders aus Kali besteht. Von Alkohol und Aether wird es nur theilweise aufgelöst, aber vollständig von fetten und flüchtigen Oelen, so wie auch von concentrirter Schwefelsäure. Aus der

1) Journ. für pract. Chemie XLV, 16.
2) Berzelius' Jahresbericht XXI, 490.

Lösung in Schwefelsäure schlägt Wasser dasselbe wieder nieder, aber sowohl die grüne Farbe als auch die Eigenschaft des wieder Abgeschiedenen, dass es erst bei + 84° erweicht und bei + 100° schmilzt, scheinen auszuweisen, dass es sich durch die Säure verändert habe. Durch Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure, Kali und Ammoniak wird das Dammarharz selbst in der Wärme nicht verändert. Salpetersäure verwandelt es, je nach ihrer ungleichen Concentration, in verschiedene Producte. Durch Behandeln mit chlorsaurem Kali, Salzsäure und Wasser wird es in einen Körper verwandelt, welcher etwa 26 Procent Chlor enthält. Das Harz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

C	82,53
H	11,29
O	6,18

Schwacher Alkohol zieht aus dem Dammarharze 36 Procent *Dammarylsäurehydrat*, darauf löst absoluter Alkohol 43 Proc. *wasserfreier Dammarylsäure* daraus auf, hierauf zieht Aether 13 Proc. *Dammaryl* aus, und nun sind noch 8 Proc. Rückstand, welche von einem Körper ausgemacht werden, den Dulk Dammarylhalbhydrat nennt.

Die *wasserhaltige Dammarylsäure* ist weich, sehr elektrisch und schmilzt bei + 56°. Ihre Lösung in Alkohol röthet schwach Lackmus. Nach einer Mittelzahl von 4 Analysen wurde diese Säure zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{45}	79,86	79,65
H^{37}	10,80	10,90
O^{4}	9,52	9,44

und Dulk stellt dafür die Formel $C^{45}H^{56}O^{5} + \dot{H} =$

$\dot{H}\overline{Da}$ dafür auf. Mit Kali hat er zwei braune, in Alkohol und in Aether lösliche Salze dargestellt, welche er mit den Formeln $\dot{K}\overline{Da}^2$ und $\dot{H}\dot{K}\overline{Da}^3$ vorstellt. Mit Bleioxyd, Kupferoxyd konnten keine constanten Verbindungen hervorgebracht werden, so wie es auch nicht glückte, mit Silberoxyd eine Verbindung zu erhalten.

Die *wasserfreie Dammarylsäure* schmilzt bei + 60°, ist schwerer als Wasser und reagirt stärker sauer auf Lackmus, wie die vorhergehende Säure. Als Mittel von 3 Analysen wurde die Säure zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{45}	81,81	81,81
H^{36}	11,10	10,90
O^{5}	7,09	7,28,

wonach Dulk dafür die Formel $C^{45}H^{36}O^{5} = \overline{Da}$ aufstellt. Ausserdem scheint er die Verbindungen $\dot{Ag}\dot{H}^2\overline{Da}^4$ und $\dot{Ag}\dot{H}\overline{Da}^3$ dargestellt zu haben. Da Dulk aus seinem Dammarsäurehydrat keine Silberoxyd-Verbindung hervorzubringen vermochte, aber bei der Darstellung einer solchen mit der wasserfreien Säure auf keine Hindernisse gestossen zu sein scheint, so hat man wohl Grund, die von ihm für diese Säuren angegebenen Formeln in Frage zu stellen, ob sie wirklich in dem einfachen wechselseitigen Verhältniss zu einander stehen, wie die Formeln ausweisen.

Der Theil des Dammarharzes, welcher nach der Behandlung mit schwachem und starkem Alkohol durch Aether aus dem Rückstande ausgezogen wird, ist von Dulk *Dammaryl* genannt worden. Er muss aufs Sorgfältigste gegen den Zutritt der Luft ge-

schätzt werden, weil er leicht Sauerstoffgas absorbirt. Er ist ein weisses, glänzendes, amorphes, geschmack- und geruchloses, voluminöses und elektrisches Pulver, welches von Aether und Oelen aufgelöst wird, bei + 145° erweicht, aber erst bei + 190° zu einem klaren, gelben Glas schmilzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Mittel der Analysen	Berechnet
C^{45}	88,28	88,23
H^{36}	11,97	11,77,

was mit der Formel $C^{45}H^{36}$ übereinstimmt. Bei der Analyse eines Dammaryls, welches längere oder kürzere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt gewesen war, stellten sich sehr weit vorgeschrittene Oxydationsproducte heraus. Durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wurde ein Product erhalten, welches nahezu 34 Proc. Chlor enthielt.

Der in Aether unlösliche Theil des Dammarharzes war grau gefärbt, glänzend, erweichte bei + 205° und schmolz bei + 215°. Er löste sich nicht in Essigsäure, Ammoniak und Kali, dagegen aber in Terpenthinöl und Schwefelsäure. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Mittel der Analysen	Berechnet
C^{90}	86,53	86,96
H^{75}	11,75	11,75
O	1,72	1,29,

und da sich diese Resultate mit der Formel $2C^{45}H^{36} + \dot{H}$ repräsentiren lassen, so nennt Dulk diesen Theil des Dammarharzes Dammarylhalbhydrat.

Drachenblut mit Salpetersäure.

Blumenau [1]) giebt an, dass er durch Behandlung

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 127

des Drachenbluts mit sehr schwacher Salpetersäure mehrere Producte von eigenthümlicher Art erhalten habe welche er jedoch nicht genauer studirt hat.

Guajacharz. Schönbein [1]) hat sich mit einer genaueren Erforschung der Umstände beschäftigt, unter welchen eine Lösung von Guajacharz eine blaue Farbe annimmt, und unter welchen sie wieder verschwindet.

Schunck über Krapp. Schunck [2]) hat die Krappwurzel untersucht, und dabei Wurzeln angewandt, welche erst wenige Wochen alt waren. Wird diese Wurzel mit siedendem Wasser ausgezogen, die dunkelbraune Flüssigkeit filtrirt und mit einer Säure versetzt, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher alle Farbstoffe des Krapps enthält, und welcher überhaupt aus 7 verschiedenen Stoffen besteht, nämlich aus 2 Farbstoffen: *Alizarin* und *Rubiacin* (einem neu entdeckten Farbstoff), zwei Harzen, einen Bitterstoff: *Rubian*, Pecktinsäure, und einem dunkelbraunen Körper, der wahrscheinlich ein oxydirter Extractivstoff ist. Wird dieser dunkelbraune Niederschlag mit Wasser gekocht, so löst sich das Alizarin auf (welches sich jedoch beim Erkalten harzähnlich wieder abscheidet), so wie auch das Rubian und die Pektinsäure. Der Rückstand hat dann eine hellere Farbe, und beim Umrühren im Sonnenschein bemerkt man darin krystallinische Theile, welche von Rubiacin ausgemacht werden. — Kocht man den dunkelbraunen Niederschlag mit Alkohol, so löst dieser Alizarin, Rubiacin, Rubian, und die beiden Harze auf, während die Pektinsäure und der extractähnliche Körper zurückbleiben. — Beim Kochen des dunkelbraunen Nieder-

---

1) Poggend. Ann. LXXIII, 489. LXXV, 351.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 174.

schlags mit verdünnter Salpetersäure werden Alizarin, Rubian und der extractähnliche Körper zerstört, während Rubiacin, die beiden Harze und Pektinsäure unverändert bleiben, so dass dann der Rückstand, welcher vor der Behandlung ein sehr färbendes Vermögen besass, dieses nach derselben verloren hat.

Um die in dem angeführten dunkelbraunen Niederschlag vorhandenen Körper von einander zu scheiden, so hat Schunck das folgende Verfahren dabei angewandt: Nachdem die zur Fällung angewandte Säure mit kaltem Wasser ausgewaschen worden war, wurde der noch feuchte Niederschlag mit Alkohol behandelt. Aus der in der Siedhitze abfiltrirten gelbbraunen Lösung schied sich beim Erkalten ein braunes Harz ab. Wenn dann die wieder erhitzte Lösung mit Thonerdehydrat behandelt wurde, so schlagen sich Alizarin, Rubian, Rubiacin und ein Theil des Harzes mit der Thonerde nieder, und wurde der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und darauf mit einer starken Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, so lösten sich in dieser alle die angeführten Körper auf mit Ausnahme des Alizarins. Wird diese Alizarin-Thonerde nun mit siedender Chlorwasserstoffsäure behandelt, so scheidet sich das Alizarin als ein Krystallpulver ab, welches durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt und dann durch Schlämmen von einem Harz befreit wird, wodurch es zuweilen verunreinigt ist.

Die braunrothe Lösung, womit der Thonerde-Niederschlag gekocht worden ist, wird mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, welche dann Rubiacin, Rubian und zwei Harze in braunen Flocken daraus abscheidet. Dieser Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, wobei wenn die Säure entfernt worden ist,

das Rubian anfängt sich mit gelber Farbe aufzulösen, und wird nun das Waschwasser verdunstet, so erhält man es in Gestalt eines durchsichtigen gelben Extracts. Das Rubian wird darauf von eingemengter Pektinsäure durch Auflösen in Alkohol gereinigt. Der in Wasser unlösliche Theil wird von Rubiacin und zwei Harzen ausgemacht. Man kocht ihn mit einer Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd, worin sich Rubiacin (welches sich dabei jedoch durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft einen bedeutenden Theil nach in Rubiacinsäure verwandelt und als solche gelöst wird) und ein von den Harzen, das Alphaharz, auflösen, während das Betaharz in Verbindung mit Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Wird die Eisenlösung dann mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, so schlagen sich Rubiacin, Rubiacinsäure und das Alphaharz nieder, welche darauf durch Behandeln mit siedendem Alkohol von einander getrennt werden, indem dabei die Rubiacinsäure aufgelöst bleibt, so dass sie nun durch Auflösen in kohlensaurem Kali und Krystallisiren des gebildeten rubiacinsauren Kali's gereinigt werden kann. Das Rubiacin kann nur schwierig durch Umkrystallisiren von dem Alphaharze gereinigt werden; man kann aber das letztere dadurch rein erhalten, dass man das Gemenge von beiden Körpern mit siedendem Wasser behandelt, indem dabei das Harz zu dunkelbraunen Tropfen schmilzt, welche niedersinken, während das Rubiacin aufgeschlämmt bleibt und abgegossen werden kann.

Den Theil des dunkelbraunen Niederschlags, welcher bei der Behandlung mit siedendem Alkohol ungelöst bleibt, giebt die Pektinsäure, wenn man ihn mit siedendem Wasser auszieht. Dabei bleibt ein dunkelbraumer Körper zurück, welcher beim Verbren-

nen viele Asche zurücklässt. Er kann mit kaustischem Kali ausgezogen und aus diesem mit einer Säure wieder niedergeschlagen werden. Schunck betrachtet diesen braunen Körper als einen auf Kosten der Luft metamorphosirten Extractivstoff.

Die Flüssigkeit, woraus ursprünglich der dunkelbraune Niederschlag durch eine Säure abgeschieden worden ist, wird mit Kalk neutralisirt, wenn Oxalsäure zur Fällung angewandt worden war. Der gefällte oxalsaure Kalk wird abfiltrirt, die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, wobei zuletzt ein dunkelbrauner Syrup bleibt, der nicht trocken wird, und welcher beim Wiederauflösen in Wasser ein dunkelbraunes Pulver ungelöst zurücklässt. Ein solches unlösliches Pulver bildet sich jedes Mal, wenn man den Syrup verdunstet und wieder auflöst, weshalb Schunck der Ansicht ist, dass es sich durch den Einfluss der Luft bilde. Der Syrup lässt beim Verbrennen eine Asche zurück, deren in Wasser löslicher Antheil hauptsächlich von Kali ausgemacht wird, verbunden mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Salzsäure, sowie auch von Spuren von Kalkerde und Talkerde, während der in Wasser unlösliche Antheil davon besteht aus kohlensaurer Kalkerde, kohlensaurer Talkerde, Thonerde, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Talkerde. Die Lösung des Syrups in Wasser reagirt sauer, und Schunck glaubt, dass diese Reaction von Phosphorsäure herrühre. Er enthält weder Gerbstoff noch Gummi. Beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet er einen dunkelgrünen Niederschlag ab. Setzt man essigsaures Bleioxyd zu der Lösung des Syrups, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag. Wird dieser abfiltrirt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreit,

und dann verdunstet so erhält man einen gelben Rückstand, welcher nicht trocken erhalten werden kann, und welchen Schunck mit Kuhlmann's Xanthin oder Runge's Krappgelb für identisch hält. Zucker zeigte sich nicht darin; inzwischen giebt Schunck an, dass er Alkohol erhalten habe, als er eine mit Hefe behandelte Lösung von Krapp destillirte.

Aus der mit siedendem Wasser ausgezogenen Krappwurzel kann mit Kali Pektinsäure und mit Salzsäure oxalsaure Kalkerde ausgezogen werden, zugleich mit geringen Quantitäten von Thonerde, Eisenoxyd, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Talkerde. Aus dem Rückstande, welchen Salzsäure hinterlassen hatte, kann durch Kali Alizarin, Pektinsäure, Betaharz und Rubiacinsäure ausgezogen werden. Der Rückstand von der Behandlung mit Kali wird endlich von Pflanzenfaser ausgemacht.

Alizarin. Das *Alizarin* schiesst aus seiner Lösung in Alkohol in langen, durchsichtigen, braunen, glänzenden Prismen an. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es und verbrennt darauf mit Flamme. Bei + 100° verliert es Wasser und bei + 215° fängt es an sich zu sublimiren; aber bei dieser Sublimation wird ein bedeutender Theil davon zerstört. Das sublimirte Alizarin hat eine hellere Farbe, als vorher, aber doch dieselbe Zusammensetzung. Von Wasser wird es mit gelber Farbe aufgelöst, und enthält das Wasser Alkalien oder Erden, so wird die Lösung roth. Alkohol bildet damit eine gelbe Lösung, und setzt man Wasser oder eine Säure zu dieser Lösung, so wird das Alizarin daraus abgeschieden. Aether löst es mit gelber Farbe auf. Wird Alizarin in Wasser angerührt und Chlor hineingeleitet, so wird die Farbe mehr rein gelb, und Alkalien lösen es dann auf, ohne

sich besonders zu färben, und beim Erhitzen giebt es dann ein farbloses Sublimat. Salzsäure verändert es nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelbrauner Farbe auf, aber Wasser scheidet es daraus wieder ab. Durch verdünnte Salpetersäure und durch siedendes salpetersaures Eisenoxyd oder Eisenchlorid wird es in Alizarinsäure verwandelt. Von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird es im Sieden zersetzt. Goldchlorid wird dadurch erst nach einem Zusatz von Kali reducirt. Von kaustischem und kohlensaurem Kali wird es mit Purpurfarbe aufgelöst, aber die Verbindung kann nicht krystallisirt erhalten werden. Die Lösung des Alizarins in Ammoniak giebt das letztere beim Verdunsten ab. Mit Chlorbarium und Chlorcalcium bildet die Lösung in Ammoniak purpurfarbige Niederschläge. Das Alizarin wird aus seiner Lösung in Alkohol durch Thonerdehydrat ausgefällt und die schön rothe Verbindung nimmt beim Behandeln mit Kali eine mehr Purpurfarbe an, ohne dass sie sich zersetzt. Wird das Alizarin in Wasser mit Zeug gekocht, so nimmt dieses den Farbstoff vollständig auf, und da dieses mit keinem anderen Bestandtheil des Krapps der Fall ist, so glaubt Schunck, dass Runge's Krapp-Purpur und Krapp-Roth nur ungleiche Gemenge von Alizarin und Harz gewesen seyen. Die Verbindung des Alizarins mit Bleioxyd, welche beim Vermischen der Lösung desselben in Alkohol mit neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten wird, zeigte sich bei der Analyse zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	37,51	36,95	37,57
H^{4}	1,67	1,61	1,78
O^{5}	11,70	11,65	10,75
$\dot{Pb}$	49,12	49,79	49,90.

wonach Schunck die Formel für das wasserfreie Alizarin = $C^{14}H^4O^3$ aufstellt. Das aus Alkohol krystallisirte Alizarin wird dagegen von $C^{14}H^4O^3 + 4\dot{H}$ ausgemacht. Von den 4 Atomen Wasser darin gehen 3 Atome beim Erhitzen bis zu + 100° weg. Das bis zu + 100° erhitzte, so wie auch das sublimirte Alizarin fand Schunck nach der Formel $C^{14}H^4O^3 + \dot{H}$ zusammengesetzt, indem die Analysen folgende Resultate gaben:

	Bis zu + 100° erhitzt			Sublimirt		Berechnet
C^{14}	69,09	69,15	69,15	69,48	69,73	69,42
H^5	3,88	4,04	4,11	3,75	3,71	4,13
O^4	27,03	26,81	26,75	26,77	26,56	26,45.

Die Verbindung des Alizarins mit *Kalk* gab bei der Analyse 18,30 und 18,58 Procent Kalk (die Rechnung fordert 19,06 Proc.), so dass sie der Formel $\dot{C}a\dot{H}C^{14}H^4O^3$ entspricht. Die Verbindung desselben mit *Baryt* gab bei der Analyse 38,03 Proc. Baryt (die Rechnung giebt 38,78 Proc.), und sie entspricht der Formel $\dot{B}a\dot{H}C^{14}H^4O^3$. Beide Verbindungen verlieren nicht bei + 100° das in der Formel angedeutete Wasseratom.

Alizarinsäure. Die *Alizarinsäure* wird sowohl durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Alizarin als auch durch Kochen desselben mit salpetersaurem Eisenoxyd oder auch Eisenchlorid gebildet. Zur Darstellung derselben ist es jedoch nicht erforderlich, ein reines Alizarin anzuwenden. Am besten wird sie auf die Weise erhalten, dass man Alizarin oder Garancin (d. h. den mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelten und darauf mit Wasser ausgezogenen Theil der Krappwurzel) mit Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht in der Wärme behandelt, bis sich dabei keine

rothe Dämpfe mehr entwickeln, worauf aus der Flüssigkeit Oxalsäure und Alizarinsäure anschiessen. Man löst beide in warmem Wasser, sättigt die Lösung mit Kalk, filtrirt den gebildeten oxalsauren Kalk ab, setzt Salpetersäure hinzu und verdunstet sie, worauf dann die Alizarinsäure daraus anschiesst. Man löst sie wieder in Wasser auf, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und verdunstet, worauf sie nun in grossen farblosen Krystallen anschiesst. Sollte sie auch jetzt noch nicht farblos ausfallen, so behandelt man ihre Lösung mit Chlorgas.

Die Alizarinsäure krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln und bildet mit Wasser eine Lösung, welche sauer schmeckt und reagirt. Sie schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und verbrennt dann mit russender Flamme. In einem Glasrohr erhitzt schmilzt sie und verflüchtigt sich dann ohne Rückstand, aber verwandelt in Pyroalizarinsäure. Die Alizarinsäure wird nicht durch Chlorgas zersetzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie aufgelöst, und die Lösung entwickelt beim Erhitzen Dämpfe, welche sich zu weissen Nadeln condensiren, und welche Schunck als Pyroalizarinsäure betrachtet. Sie löst sich leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Die Lösung in Ammoniak fällt nicht Chlorbarium und Chlorcalcium. Ihre Lösung fällt Eisenchlorid mit gelber und Bleizucker mit weisser Farbe; salpetersaures Silberoxyd giebt erst nach einem Zusatz von Ammoniak einen weissen Niederschlag, welcher einige Zeit nachher krystallinisch wird. Essigsaures Kupferoxyd giebt nach einem Zusatz von Ammoniak einen hellblauen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Kalk entwickelt sie ein gelbes Oel, welches dem Benzin ähnlich ist, und welches nach einiger Zeit

fest wird. Ihr Kalisalz bildet eine zerfliessliche Masse. Das Kalksalz krystallisirt in grossen glänzenden Prismen. Das Barytsalz bildet glänzende Nadeln. Das Silberoxydsalz löst sich in siedendem Wasser und schiesst daraus beim Erkalten in Krystallen an. Das Ammoniaksalz krystallisirt beim Verdunsten in platten Tafeln, welche ein saures Salz zu seyn scheinen. Bei der Analyse wurde die Alizarinsäure zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Aeq.	Berechn.	Aeq.	Berechn.
C	57,20	57,61	57,10	57,92	14	57,93	14	57,54
H	3,83	4,00	4,03	3,81	5	3,44	6	4,11
O	38,97	38,39	38,87	28,27	7	38,63	7	38,35

Schunck repräsentirt sie mit der Formel $C^{14}H^{4}O^{6} + \dot{H}$, aber ich glaube, dass sie näher mit der Formel $C^{14}H^{5}O^{6} + \dot{H}$ übereinstimmt, in welchem Falle sie sich dadurch gebildet hat, dass 1 Atom Alizarin mit 2 Atomen Sauerstoff und den Elementen von 1 Atom Wasser in Verbindung getreten ist.

Das Bleioxydsalz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Aeq.	Berechnet	Aeq.	Berechnet
C	23,79	23,27	14	23,37	14	23,31
H	1,52	1,46	4	1,11	5	1,39
O	13,15	13,93	6	13,37	6	13,32
$\dot{P}b$	61,54	61,34	2	62,15	2	61,98

Die Formel $\dot{P}b^{2}C^{14}H^{4}O^{6}$ ist von Schunck und die $= \dot{P}b^{2}C^{14}H^{5}O^{6}$ ist von mir berechnet worden.

Das *Barytsalz* verliert bei + 100° nichts an Gewicht, und es scheint nach einer Bestimmung des Gehalts an Baryt darin 2 Atome Baryt und 1 Atom Wasser auf 1 Atom wasserfreie Säure zu enthalten.

Pyroalizarinsäure. Die *Pyroalizarinsäure*, deren Bereitung im Vor-

hergehenden angeführt worden ist, löst sich in siedendem Wasser, aber sie scheint dabei in Alizarinsäure überzugehen. Die procentische Zusammensetzung der freien Säure wurde folgendermaassen gefunden:

	Gefunden		Aeq.	Berechet	Aeq.	Berechnet
C	64,04	63,99	28	63,87	28	63,40
H	2,98	3,17	7	2,66	9	3,39
O	32,98	32,84	11	33,48	11	33,21,

so dass ihre Zusammensetzungsformel entweder $C^{28}H^{7}O^{11}$ oder $C^{28}H^{9}O^{11}$ ist. Ob darin ein Gehalt an Wasser vorhanden ist, kann noch nicht entschieden werden. Ihre Bildung scheint dadurch stattgefunden zu haben, dass aus 2 Atomen wasserhaltiger Alizarinsäure die Elemente von 3 Atomen Wasser ausgetreten sind.

Das *Rubiacin*, dessen Bereitungsweise aus der der Krappwurzel im Vorhergehenden mitgetheilt worden ist, wird jedoch nur dadurch rein erhalten, dass man einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffgas in eine alkalisch gemachte Lösung von rubiacinsaurem Kali einleitet. Nach vollendetem Einleiten wird Chlorbarium zugesetzt, wodurch sich Rubiacin-Baryt niederschlägt, welcher eine Purpurfarbe besitzt, und welcher nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, wobei das Rubiacin ungelöst bleibt, welches dann mit Alkohol einige Male umkrystallisirt wird. Es krystallisirt aus dem Alkohol in glänzenden Tafeln oder Nadeln, welche eine mehr grüne als rothe Farbe haben. Sie schmelzen beim Erhitzen, und können zu gelben Schuppen sublimirt werden. Sie lösen sich in siedendem Wasser auf, und siedender Alkohol löst mehr davon auf, als kalter; Wasser scheidet sie in Flocken

daraus ab. Das Rubiacin wird von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung schwärzt sich nicht beim Erwärmen, und zugesetztes Wasser scheidet es daraus wieder ab. Es wird durch concentrirte Salpetersäure zersetzt, aber aus der Lösung in einer siedenden verdünnten Salpetersäure setzt es sich unverändert wieder ab. Durch Kochen mit salpetersaurem Eisenoxyd und Eisenchlorid verwandelt es sich in Rubiacinsäure, aber dieses findet nicht statt, wenn man es mit schwefelsaurem Eisenoxyd kocht. Beim Kochen mit kohlensaurem Kali löst es sich mit blutrother Farbe auf, und in kaustischen Alkalien mit Purpurfarbe. Seine Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium schmutzig rothe Niederschläge. Die Lösung des Rubiacins in Alkohol wird durch eine Lösung von Bleizucker in Alkohol dunkelroth gefärbt. Thonerdehydrat schlägt es aus seiner Lösung in Alkohol vollständig und orangefarbig nieder. Kocht man ein gebeiztes Zeug in Wasser, worin Rubiacin aufgeschlämmt worden ist, so färbt es sich nur unbedeutend dadurch. Schunck glaubt, dass Runge's Krapp-Orange nichts anderes als unreines Rubiacin sey. Nach einer Analyse des bei + 100° getrockneten Rubiacins wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{31}	67,01	67,63
H^9	3,28	3,27
O^{10}	29,71	29,10,

wonach Schunck dasselbe mit der Formel $C^{31}H^9O^{10}$ repräsentirt; aber diese Formel ist nicht durch die Analyse irgend einer seiner Verbindungen controlirt worden.

Rubiacinsäure. Die *Rubiacinsäure* scheint nicht in dem Krapp zu

präexistiren. Ihre Bildungsweise ist im Vorhergehenden angegeben worden. Sie scheidet sich aus ihrem Kalisalze in Gestalt eines citronengelben Pulvers ab, wenn dasselbe mit Salzsäure versetzt wird. Sie kann nicht krystallisirt erhalten werden. Von siedendem Wasser und Alkohol wird sie nur in geringer Menge aufgelöst. Sie schmilzt beim Erhitzen und die Dämpfe davon condensiren sich zu einem Oel, welches aber nicht beim Erkalten krystallisirt. Sie löst sich in kalter concentrirter Salpetersäure und Wasser scheidet sie daraus wieder ab; hat man aber die Lösung erwärmt, so wird sie durch Wasser nicht mehr daraus abgeschieden. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie zersetzt. Chromsaures Kali und Schwefelsäure verändern sie nicht. Eisenchlorid löst sie mit rothbrauner Farbe auf. Ein gebeiztes Zeug wird nur wenig dadurch gefärbt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{31}	57,21	57,57	57,08	57,76
H^{8}	2,48	2,45	2,49	2,48
O^{16}	40,31	39,98	40,43	39,76.

Dieses Resultat entspricht der Formel $C^{31}H^{7}O^{15} + \dot{H}$, welche durch die Untersuchung des

Rubiacinsauren Kali's bestätigt erscheint. Dieses Salz krystallisirt in ziegelrothen Nadeln und Prismen, löst sich in Wasser und Alkohol mit blutrother Farbe, und die Lösung in Wasser nimmt eine Purpurfarbe an, wenn man sie mit kaustischem Kali vermischt. Beim Erhitzen wird es mit schwacher Explosion zersetzt. Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{31}	51,50	51,82	31,63
H^{7}	2,29	2,55	1,94
O^{15}	33,09	32,47	33,31
$\dot{K}$	13,12	13,16	13,12,

welche mit der Formel $\dot{K} + C^{31}H^{7}O^{15}$ übereinstimmen.

Dieses Kalisalz giebt mit Chlorcalcium einen orangefarbigen und krystallinischen, mit Chlorbarium und Alaun einen gelben, und mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen grünen Niederschlag. Eisenchlorid färbt die Lösung des Kalisalzes rothbraun, während nur ein geringer ähnlich gefärbter Niederschlag entsteht. Bleizucker giebt einen rothen und Kupfervitriol einen dunkelrothen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen gelben Niederschlag, der sich nicht beim Kochen verändert. Zinnchlorür fällt schmutzig gelb, Zinnchlorid hellgelb, salpetersaures Quecksilberoxydul gelb und Quecksilberchlorid gelb und krystallinisch. Goldchlorid bildet einen gelben Niederschlag, der sich im Sieden nicht verändert, und welcher von Kalilauge mit Purpurfarbe aufgelöst wird.

Rubian. Das *Rubian*, dessen Bereitung ebenfalls im Vorhergehenden angegeben worden ist, bildet den im Krapp vorkommenden bitteren Bestandtheil. Es ist durchsichtig und gelb gefärbt, aber in dickeren Massen sieht es dunkelbraun aus. Seine Lösung in Wasser hat eine gelbe Farbe; sie schmeckt bitter und gelatinirt beim Erkalten, wenn sie concentrirt ist. Beim Erhitzen in einem Rohr schmilzt es, und es entwickelt dann Dämpfe, welche sich beim Erkalten zu Krystallen condensiren, die viele Aehnlichkeit mit dem Rubiacin haben. Von concentrirter Schwefel-

säure wird es mit rother Farbe aufgelöst, und die Lösung schwärzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure. Durch Salpetersäure wird es zerstört. Die Lösung in Wasser wird durch alle Säuren gelb gefällt, durch Kalkwasser und Barytwasser roth, durch Eisenchlorid rothbraun, durch Bleizucker braun, durch salpetersaures Silberoxyd flockig, aber sie wird nicht gefällt durch Sublimat, Galläpfelinfusion und durch Leimlösung. Alkalien bilden damit eine rothe Lösung, die beim Kochen mit Kali Ammoniak entwickelt, woraus folgt, dass es Stickstoff in seiner Zusammensetzung enthält. Ein gebeiztes Zeug wird kaum dadurch gefärbt. Verdunstet man seine Lösung in Wasser, so scheidet sich ein harzähnlicher Körper daraus ab, welcher Aehnlichkeit mit dem Alphaharz zu haben scheint, aber es scheint sich dabei auch Rubiacin zu bilden.

Das *Alphaharz* ist dunkelbraun oder rothbraun und spröde. Es erweicht bei + 65°, schmilzt bei + 100° und löst sich nur unbedeutend in Wasser auf. Von Alkohol wird es mit Orangefarbe aufgelöst und die Lösung röthet nicht Lackmus. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst und durch Wasser daraus in gelben Flocken niedergeschlagen. Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es mit Purpurfarbe auf. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium purpurfarbige und mit Alaun und salpetersaurem Silberoxyd schmutzig rothe Niederschläge. Nach dem Verdunsten enthält sie nur noch wenig Ammoniak. Eisenchlorid löst es mit rothbrauner Farbe auf, aber es wird durch Säuren daraus wieder abgeschieden. Leitet man Chlor in die Lösung desselben in einem Alkali, so wird sie farblos, und Säuren scheiden nachher daraus Alphaharz.

nichts ab. Ein gebeiztes Zeug wird wenig dadurch gefärbt, und es scheint, als wenn die Gegenwart desselben beim Färben einen nachtheiligen Einfluss ausübe, weil die ungebeizten Theile eine schlechte gelbe Farbe annehmen.

Betaharz. Das *Betaharz* setzt sich aus einer siedenden Lösung in Alkohol als ein hellbraunes Pulver ab. Es erweicht erst bei + 100°, löst sich unbedeutend und mit gelber Farbe in siedendem Wasser auf. Die Lösung in Alkohol ist dunkelgelb und röthet Lackmus. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst und durch Wasser wieder daraus niedergeschlagen. Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es mit schmutzig rother Farbe auf, und Chlor zerstört die Farbe. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium schmutzig gelbe Niederschläge. Gegen gebeiztes Zeug verhält es sich ähnlich wie das Alphaharz.

Pektinsäure. Die *Pektinsäure* in dem Krapp ist in Betreff ihrer Verhältnisse nicht genauer untersucht worden, und was unter diesem Namen als Bestandtheil angegeben worden ist, scheint einer weiteren Untersuchung zu bedürfen.

Xanthin. Der Theil des Krapps, welcher *Xanthin* genannt worden ist, lässt beim Verbrennen viele Asche zurück, welche aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Talkerde und kohlensaurem Kali besteht. Er löst sich in Alkohol auf, aber nicht in Aether. Beim Kochen mit kaustischem Kali entwickelt er Ammoniak. Die Lösung desselben wird nicht durch gewisse Reagentien gefällt.

Schunck ist der Ansicht, dass das Alizarin die Ursache der schönen Farbe sey, welche der Krapp hervorbringt, und er vermuthet selbst, dass die übri-

gen im Krapp vorhandenen Körper nachtheilig auf die Farbe einwirken. Was die Behandlung des Krapps mit Kalk anbetrifft, so hält er sie für zweckmässig, weil sich derselbe mit der Pektinsäure, dem Rubiacin und den Harzen verbindet. In Rücksicht auf das bekannte grössere färbende Vermögen des Garancins ist Schunck der Ansicht, dass dieses von der Behandlung des Krapps mit warmer Schwefelsäure in sofern herrühre, dass diese Säure den Theil des Farbstoffs, welcher mit Kalkerde und Talkerde verbunden ist, frei macht, so wie auch davon, dass das beim Färben nachtheilig einwirkende Xanthin durch das Waschen ausgezogen worden sey.

Higgin über Krapp.

Higgin[1]) hat sich ebenfalls mit der Erforschung der Farbstoffe im Krapp beschäftigt. Er glaubt, dass darin drei Farbstoffe enthalten wären: ein *gelber*, Xanthin; ein *orangegelber*, Rubiacin, und ein *rother*, Alizarin. Aber er stimmt darin nicht mit Schunck überein, dass das Alizarin nur die alleinige Ursache des färbenden Vermögens des Krapps sey. Im Uebrigen hält er das Verfahren nicht für das richtige, nach welchem man den Krapp auf die Weise untersucht, dass man ihn mit Wasser auskocht, weil dadurch Metamorphosen veranlasst werden, welche nicht stattfinden, wenn man das Extrahiren mit kaltem oder lauwarmem Wasser ausführt. Nachdem Higgin den Krapp auf einem Filtrum mit siedendem Wasser ausgezogen hat, setzt er Schwefelsäure zu der Lösung, wodurch Rubiacin, Alizarin und ein wenig Pektin daraus niedergeschlagen werden.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält Xanthin mit Spuren von Alizarin, Rubiacin, Zucker und Salze

1) Phil. Mag. XXXIII, 282.

von einigen organischen und unorganischen Säuren; sie wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, darauf mit Thonerdehydrat vermischt und mit diesem eine halbe Stunde lang einer Temperatur von + 55° ausgesetzt, wobei die vorhandenen geringen Mengen von Rubiacin und Alizarin sich daraus abscheiden. Dann wird Barytwasser zugesetzt, um Phosphorsäure und Schwefelsäure auszufällen, und hierauf wird das Xanthin mit basischem essigsaurem Bleioxyd daraus niedergeschlagen. Der Xanthin-Niederschlag wird mit Wasser angerührt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, wodurch Xanthin und Schwefelblei abgeschieden erhalten werden, aus welchem Gemenge das erstere durch Kochen mit Wasser ausgezogen werden kann. Die gelbe Lösung wird verdunstet, nachdem, wenn es erforderlich ist, Barytwasser zugesetzt worden ist, und der trockne Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, welcher reines Xanthin auszieht. Nach dem Verdunsten der Alkohollösung bleibt das Xanthin als eine dunkelbraune, gummiartige, zerfliessliche Masse zurück. Das Xanthin löst sich mit gelber Farbe in Wasser auf, und die Lösung schmeckt bitter, adstringirend und süss. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst, aber wenig von Aether. Alkalien lösen es mit Purpurfarbe auf. Die Lösung des Xanthins giebt mit Alaun einen dunkelrothen Niederschlag. Durch Säuren wird die Lösung heller, aber es entsteht dadurch kein Niederschlag darin. Eine charakteristische Eigenschaft des Xanthins besteht darin, dass wenn man die Lösung desselben mit Schwefelsäure oder Salzsäure kocht, sich ein grünes Pulver daraus niederschlägt. Das Xanthin wird nicht durch neutrales aber wohl durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird

das Xanthin mit orangegelber Farbe aufgelöst, und Wasser schlägt es daraus wieder in gelben Flocken nieder, die sich in Ammoniak mit schön carminrother Farbe lösen, und welche Higgin für Rubiacin hält. Kocht man die Lösung in Schwefelsäure, so färbt sie sich braun, und Wasser scheidet dann ein braunes Pulver daraus ab. Das Xanthin theilt gebeiztem Zeuge keine oder nur eine unbedeutende Farbe mit, sondern die Thonerde färbt sich nur gelb.

Den Niederschlag von Rubiacin, Alizarin und Pektin, welcher durch Schwefelsäure in dem Wasserextrat von Krapp hervorgebracht wird, vermischt Higgin mit seiner gleichen Gewichtsmenge Kalk und kocht die Mischung, bis die Flüssigkeit schwach roth geworden ist. Wird die dann abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure vermischt, so entsteht ein grüngelber Niederschlag, welcher Rubiacin enthält, das mit Alkohol daraus ausgezogen und aus diesem durch Verdunsten krystallisirt erhalten werden kann. Dieses Rubiacin stimmt in mehreren seiner Eigenschaften mit dem von Schunck überein, aber es löst sich in einer siedenden Alaunlösung mit orangegelber Farbe auf. In einer warmen, mit Ammoniak versetzten Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd löst es sich auf, und es kann dadurch von Alizarin getrennt werden, weil dieses darin fast unlöslich ist.

Das Alizarin bleibt in Verbindung mit dem Kalk unauflöslich, und es kann von dem Kalk durch Salzsäure abgeschieden werden, indem man es dann mit Alkohol auszieht und mit diesem umkrystallisirt. Um das Alizarin in grösserer Menge aus dem Krapp auszuziehen, empfiehlt Higgin folgendes Verfahren: Der Krapp wird mit siedendem Wasser ausgezogen, der Rückstand, welcher hauptsächlich von Alizarin

und Rubiacin ausgemacht wird, mit einer schwachen Lösung von Alaun gekocht, um daraus das Rubiacin auszuziehen, und hierauf mit einer concentrirten Lösung von Alaun gekocht, um das Alizarin aufzulösen, welches nun aus dieser Lösung durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird.

Nach dieser Mittheilung der Bereitungsweise der im Krapp vorhandenen Farbstoffe geht Higgin zur Beschreibung einiger Versuche über, um dadurch darzulegen, dass das Xanthin im Krapp der Bestandtheil ist, woraus zuerst Rubiacin und darauf Alizarin gebildet werden. Diese Metamorphose des Xanthins geht am besten vor sich, wenn man den Krapp mit ein wenig Wasser durchfeuchtet und dann einer Temperatur von + 66 — 72° aussetzt, und sie scheint durch einen im Krapp vorhandenen Stickstoff-haltigen Körper bedingt zu werden, aber es glückte Higgin nicht, diesen Körper in reinem Zustande darzustellen. Diese Ansicht von der Umsetzung des Xanthins soll auch durch das Verfahren unterstützt werden, welches beim Färben mit Krapp angewandt wird, indem man diesen Process in einer niedrigen Temperatur anfängt, die man darauf allmälig erhöht, wobei dann das Färben zunächst die Folge des in dem Krapp schon vorhandenen Alizarins ist, während es nachher auf Kosten des Alizarins weiter fortschreitet, welches durch die Metamorphose des Xanthins hervorgebracht wird.

Der in dem Krapp vorhandene unkrystallisirbare Zucker wird nach Higgin erhalten, wenn man die Flüssigkeit, woraus das Xanthin ausgefällt worden ist, und welche man durch Schwefelsäure von überschüssigem Blei befreit hat, zur Trockne verdunstet, den Rückstand in Alkohol auflöst, die Lösung mit

Thierkohle entfärbt, filtrirt und im Wasserbade verdunstet, wobei dann der Zucker fast farblos zurückbleibt.

Higgin glaubt, dass die von Schunck in dem Krapp angegebenen Harze nicht darin präexistiren, sondern dass sie sich durch das Kochen gebildet hätten, was Schunck zum Ausziehen des Krapps anwandte.

Debus über Krapp.

Ausser diesen beiden Chemikern hat auch Debus 1) eine Untersuchung des Krapps vorgenommen, und dazu einen Krapp von Seeland angewandt. Nachdem er diesen Krapp 3 bis 4 Mal mit seiner 15—20 fachen Gewichtsmenge Wassers ausgekocht hatte, kochte er die filtrirten und schwach gefärbten Lösungen mit Bleioxydhydrat, wobei sich ein Theil des Bleioxyds auflöste, während ein anderer Theil ungelöst blieb, in Gestalt einer rothbraunen Verbindung desselben mit den Farbstoffen. Die Lösung war rein gelb.

Der ungelöste Bleiniederschlag wurde durch Schwefelsäure zersetzt, wobei sich ein ungelöstes Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und dem Farbstoff bildete, welches mit Alkohol im Sieden ausgezogen wurde. Das hierbei zurückbleibende schwefelsaure Bleioxyd war jedoch gefärbt, was von einem dunkelbraunen Körper herrührte. Die Lösung in Alkohol wurde in 2 Theile getheilt, nämlich 1) in den Theil, welcher durch Kochen mit geglühetem Zinkoxyd ausgefällt wurde, und 2) in den, welcher dabei aufgelöst blieb. Debus hat sich hauptsächlich mit dem Zink-Niederschlage beschäftigt.

Nachdem dieser mit Zinkoxyd zuerst in der Kälte und darauf im Sieden hervorgebrachte Niederschlag

1) Archiv der Pharm. LXVI, 351.

mit Alkohol ausgewaschen worden war, wurde er durch Schwefelsäure zersetzt, wobei sich das Zinkoxyd auflöste, und der Farbstoff ungelöst zurückblieb. Beim Behandeln dieses Farbstoffs mit Aether löste sich ein Theil davon auf, und wurde der ungelöste Theil mit Alkohol behandelt, so löste dieser wiederum einen Theil davon auf, welcher sich beim Aufkochen in braunen Flocken wieder abschied, die sich bei der Analyse zusammengesetzt zeigten aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{60}	64,89	65,32	65,09
H^{33}	5,91	6,07	5,95
O^{20}	29,20	28,61	28,96

Die Aetherlösung wurde mit Zinkoxyd behandelt, wobei in dem Aether ein Fett aufgelöst blieb; und wurde darauf der gebildete Zinkniederschlag durch Schwefelsäure zersetzt, der dabei ungelöst bleibende Farbstoff ausgewaschen, und dann so lange mit einer starken Lösung von Alaun gekocht als sich beim längeren Stehen noch etwas daraus absetzte, so wurde ein Körper ausgezogen, welcher sich aus der Lösung anfangs braunroth und nachher mit rein gelber Farbe absetzte. Der gelbe Körper wurde nun mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche daraus Thonerde auflöste, und dann mit Alkohol umkrystallisirt, wodurch er in Gestalt von langen gelbrothen Nadeln erhalten wurde, welche Debus *Lizarinsäure* nennt.

Die Alaun-Lösungen, aus denen sich die Lizarinsäure abgesetzt hat, besitzen eine gelbe Farbe, und Schwefelsäure scheidet daraus einen Farbstoff ab, der sich nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure in seiner 150 — 200fachen Gewichtsmenge heissem Alkohol auflöst und daraus in langen rothen

Nadeln krystallisirt erhalten wird. Dieser Farbstoff ist von Debus *Oxylizarinsäure* genannt worden.

Die Blei-haltige Lösung welche durch die Behandlung des Krapp-Decocts erhalten wurde, giebt nach dem Verdunsten bis zur Syrupconsistenz mit Alkohol einen Niederschlag, welcher Bleioxyd in Verbindung mit einer Säure enthält, deren Ammoniaksalz die Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und von Salzen der alkalischen Erden fällt. Die Alkohollösung enthält Zucker und einen gelben Körper, welcher nicht rein dargestellt werden konnte, der aber beim Kochen mit Salzsäure die Flüssigkeit grün färbt und sich als eine dunkelgrüne, flockige Masse abscheidet, welche in Wasser und Spiritus unlöslich ist, sich durch Kali roth aber durch Säuren wieder grün färbt, und welcher mit Salpetersäure interessante Zersetzungsproducte giebt.

Das Decoct des Krapps mit Wasser enthält ausserdem viel Gyps, schwefelsaures Kali, phosphorsauren Kalk, Chlorkalium, Kieselsäure und Thonerde.

Die *Lizarinsäure* schiesst aus ihrer Lösung in Alkohol beim langsamen Verdunsten in grossen Nadeln an. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst, so wie leichter in kaltem als in warmem Wasser. In einer siedenden Lösung von Alaun löst sie sich schwierig auf und setzt sich daraus beim Erkalten wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blutrother Farbe auf und Wasser schlägt sie daraus unverändert wieder nieder. Ihre Salze sind roth oder violett, in Wasser und in Alkohol unlöslich. Sie schmilzt beim Erhitzen und sublimirt sich dann zu rothgelben Nadeln. Verdünnte Salpetersäure und Chlor scheinen keine Wirkung darauf auszuüben. Von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird sie

Lizarinsäure.

aufgelöst und verändert. Nach dem Trocknen bei + 120° wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{30}	68,95	68,98	62,98	68,70
H^{10}	3,79	3,80	3,78	3,81
O^{9}	27,26	27,22	27,20	27,50,

wonach ihre Zusammensetzung durch die Formel $C^{30}H^{8}O^{7} + \dot{H}$ repräsentirt zu werden scheint.

Lizarinsaures Bleioxyd schlägt sich mit violetter Farbe nieder, wenn man eine mit Essigsäure schwach sauer gemachte Lösung von Lizarinsäure in Alkohol mit einer geringeren Menge von essigsaurem Bleioxyd vermischt. Es ist in Wasser unlöslich, aber auflöslich in Essigsäure und in Kali. Es kann bis zu + 160° erhitzt werden, ohne dass es sich verändert. Wendet man zu viel essigsaures Bleioxyd bei der Fällung an, so ist der Niederschlag mit basischem essigsaurem Bleioxyd verunreinigt. Nach dem Trocknen bei + 120° wurde dieses Salz zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{30}	38,18	38,51	38,55
H^{8}	1,97	1,98	1,71
O^{7}	12,23	—	11,98
$\dot{P}b$	47,62	—	47,76,

was der Formel $\dot{P}b^{2}C^{30}H^{8}O^{7}$ entspricht.

Oxylizarinsäure. Die *Oxylizarinsäure* unterscheidet sich von der vorhergehenden durch ihre Leichtlöslichkeit in einer Lösung von Alaun. Sie löst sich schwierig in kaltem aber leichter in siedendem Wasser. Von Alkalien, Aether und Alkohol wird sie mit Leichtigkeit aufgelöst. Ihre Salze sind im Aeusseren vollkommen den lizarinsauren ähnlich. Die Oxylizarinsäure löst sich

ohne Veränderung in rauchender Schwefelsäure auf, die Lösung schwärzt sich erst nach dem Erhitzen bis zu + 200°, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{15}H^{4}O^{4} + \dot{H}$, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden			Berechnet
C^{15}	66,23	66,38	66,59	66,67
H^{5}	3,73	3,87	3,87	3,70
O^{5}	30,04	29,75	29,54	29,63

Oxylizarinsaures Bleioxyd wird eben so bereitet, wie das lizarinsaure Salz, und es verhält sich auch damit ähnlich. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden		Berechnet
C^{15}	37,90	38,02	37,88
H^{4}	1,72	1,67	1,68
O^{4}	13,76	—	13,48
$\dot{P}b$	46,62	—	46,96,

welche mit der Formel $\dot{P}bC^{15}H^{4}O^{4}$ übereinstimmen.

Ungeachtet sich also 2 Atome Oxylizarinsäure nur durch 1 Atom Ssuerstoff von 1 Atom Lizarinsäure unterscheiden, so hat Debus doch vergebens versucht, die eine Säure in die andere zu verwandeln.

Debus glaubt, dass die Farbstoffe durch Behandlung des Krapps mit Säuren von den Körpern, womit sie darin verbunden sind, getrennt und dadurch löslich werden. — Debus konnte die Angabe von Kuhlmann nicht bestätigt finden, nach welcher Aepfelsäure im Krapp enthalten seyn sollte. — Wird die Mutterlauge aus welcher sich dic Oxylizarinsäure abgesetzt hat, verdunstet, so setzt sich nach Debus ein farbloser, gallertartiger und in Wasser unlöslicher Körper daraus ab.

Farbstoffe in der Morinda citrifolia.

Anderson[1]) hat das sogenannte *Sooranjee* untersucht, einen kürzlich in den Handel gekommenen Körper, welcher zum Färben angewandt wird und welcher die Wurzel von Morinda citrifolia ist. Der darin enthaltene Farbstoff wird am besten ausgezogen, wenn man die Rinde der Wurzel mit ihrer 6 fachen Gewichtsmenge Alkohol kocht. Die dunkelbraune Lösung setzt dann beim Erkalten den Farbstoff, das *Morindin*, zugleich mit geringen Quantitäten von anderen färbenden Stoffen ab. Die nachfolgenden Abkochungen mit Alkohol geben beim Erkalten ein reineres Morindin, als die ersten, und zuletzt krystallisirt es aus dem Alkoholextract in kleinen gelben Nadeln. Man reinigt es darauf durch Umkrystallisiren zuerst mit 50 procentigem Alkohol, welcher mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist.

Morindin.

Das Morindin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, schwefelgelben, seideglänzenden Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem, aber leicht in warmem und besonders leicht in einem verdünnten Alkohol. In Aether ist es unauflöslich. Von siedendem Wasser wird es mit gelber Farbe aufgelöst und es setzt sich daraus beim Erkalten in Gestalt einer Gallert ab. Von Alkalien wird es mit orangerother Farbe aufgelöst. Schwefelsäure färbt sich dadurch purpurroth, aber nach längerer Behandlung scheidet Wasser den Farbstoff verändert in gelben Flocken wieder ab, die in Wasser vollkommen unlöslich sind, sich aber in Ammoniak mit violetter, nicht mit orangerother, Farbe auflösen. Salpetersäure löst ihn allmälig mit dunkelrothbrauner Farbe auf, die Lösung entwickelt in der

1) Transact. of the Roy. Soc. of Edinb. XVI, 435.

Wärme salpetrige Säure, und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak werden Kalksalze nicht dadurch gefällt.

Eine Lösung von Morindin fällt basisches essigsaures Bleioxyd carminroth. Die Lösungen von Kalk, Baryt und Strontian werden dadurch reichlich niedergeschlagen. Eisenchlorid wird dadurch dunkler gefärbt aber nicht gefällt. Setzt man die Lösung des Morindins in Ammoniak zu einer Lösung von Alaun, so wird ein rother Niederschlag gebildet, welcher Thonerde enthält. Erhitzt man das Morindin in einem verschlossenen Gefässe, so schmilzt es zu einem dunkelbraunen Liquidum, welches in höherer Temperatur zum Sieden kommt und Dämpfe entwickelt, die sich beim Erkalten zu langen Nadeln condensiren. In dem Erhitzungsgefässe bleibt eine voluminöse Kohle zurück. Das Morindin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{28}	55,46	55,40	55,39	55,44
H^{15}	5,19	5,03	—	4,95
O^{15}	39,35	39,57	—	39,61,

und Anderson repräsentirt es demnach mit der Formel $C^{28}H^{15}O^{14}$ und er stellt es mit dem von Schiel durch Sublimation des Krapp-Purpurs dargestellten Körper = $C^{7}H^{4}O^{4}$ zusammen.

Das Morindin färbt, gleichwie das Extract der Pflanze, nicht ein mit Alaun oder Eisenchlorid gebeiztes Zeug. Man erhält jedoch eine dunkelrothbraune, allerdings gerade nicht schön rothe Farbe, wenn man das Zeug vorher auf die Weise behandelt, wie sie für das Türkisch-Roth-Färben üblich ist. Die dann hervorgebrachte Farbe ist sehr dauerhaft.

Der Körper, welcher sich beim Erhitzen des Morindins sublimirt, ist von Anderson *Morindon* ge- Morindon.

nannt worden. Er bildet lange rothe Nadeln, welche vierseitige Prismen mit schiefer Base zu sein scheinen. Er ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether, und er schiesst aus diesen in Krystallen an. Alkalien lösen ihn mit violetter Farbe auf. Von Schwefelsäure wird er ebenfalls mit violetter Farbe aufgelöst, und durch Verdünnung mit Wasser wieder daraus abgeschieden. Die Lösung desselben in Ammoniak fällt Alaun roth und Barytwasser Kobalt-blau. Bei einer Analyse desselben, welcher Anderson jedoch kein besonderes Vertrauen einzuräumen scheint, wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{28}	65,81	65,11
H^{10}	4,18	3,87
O^{10}	30,01	31,02,

wonach er die Formel $C^{28}H^{10}O^{10}$ dafür aufstellt.

Das Morindon scheint ein wirklicher Farbstoff zu seyn, und es färbt auch solche Zeuge, welche auf gewöhnliche Weise gebeizt worden sind.

Farbstoffe des Sandelholzes.

Meier[1]) hat eine qualitative Untersuchung des Sandelholzes vorgenommen, und er giebt an, dass der hauptsächlichste Farbstoff darin eine Säure sey, welche er Santalsäure nennt, und welche eine rothe Farbe und die Charaktere eines Harzes besitzt. Die gelbe Farbe, welche aus dem Holze ausgezogen werden kann, rührt jedoch von einem anderen Körper her, welcher Santaloxyd genannt worden ist. Ausserdem hat er noch mehrere andere Körper in dem Holze gefunden, welche er Santalid, Santaloid, Santalidid und Santaloidid genannt hat.

---

1) Archiv der Pharm. LV, 285. LVI, 41.

Die *Santalsäure* wird erhalten, wenn man das Sandelholz mit Aether auszieht, die rothgelbe Lösung bis zur Trockne verdunstet, und den Rückstand mit Wasser auskocht, um einen gelben Stoff daraus auszuziehen. Das Ungelöste wird in 60—80 procentigem Spiritus aufgelöst und mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird mit Spiritus ausgewaschen und nach dem Anrühren mit Spiritus mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf sich dann beim Erwärmen die Santalsäure mit blutrother Farbe auflöst, so dass sie nun durch Verdunsten der filtrirten Lösung erhalten wird. Santalsäure.

Die Santalsäure ist schön roth, krystallisirt in kleinen mikroscopischen Prismen. Ihre Lösungen sind geschmacklos und röthen deutlich Lackmuspapier. Sie löst sich leicht in Essigsäure, und wird durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen. Von fetten und flüchtigen Oelen wird sie nicht aufgelöst, so wie auch nicht von Wasser. Bei + 104° schmilzt sie wie ein Harz, und beim stärkeren Erhitzen verbrennt sie unter Entwickelung eines angenehmen Geruchs, und mit Zurücklassung von Asche, welche aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk besteht. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit dunkelrother Farbe auf, und Wasser scheidet sie daraus unverändert wieder ab. Erhitzt man dagegen diese Lösung in Schwefelsäure, so schwärzt sie sich, und Wasser scheidet dann eine schwarze Masse daraus ab, welche jedoch noch Santalsäure eingemengt enthält. Concentrirte Salpetersäure verändert sie beim Kochen, und Wasser scheidet dann aus der Flüssigkeit ein gelbbraunes Pulver ab, welches in Wasser und in Aether unlöslich ist, sich aber leicht in Spiritus auflöst. Die Santalsäure neutralisirt die Alkalien vollständig. Die

Salze von Kali und Natron sind dunkelviolett, und sie können nicht krystallisirt erhalten werden. Das Ammoniumoxydsalz verliert Ammoniak beim Verdunsten. Die Salze von Baryt, Kalk, Talkerde, Thonerde und Bleioxyd werden mit violetter Farbe gefällt, und die beiden ersteren davon scheinen in Wasser etwas löslich zu seyn. Das Silberoxydsalz schlägt sich braun nieder. Die Santalsäure löst sich in Aether auf, und Meier glaubt, dass dabei die Verbindung derselben mit Aethyloxyd gebildet werde.

Santaloxyd. Das *Santaloxyd* wird durch Verdunsten der Lösung in Alkohol erhalten, aus welcher die Santalsäure durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen worden ist. Diese Lösung wird bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit siedendem 80procentigem Alkohol behandelt, wobei santalsaures Bleioxyd unaufgelöst bleibt. Nachdem die Alkohollösung durch Schwefelwasserstoff von darin vorhandenem Bleioxyd befreit worden ist, verdunstet man sie, und behandelt den Rückstand von Neuem mit Alkohol, dem man ein wenig Kali zugesetzt hat. Wird die jetzt erhaltene Lösung wieder verdunstet und der Rückstand nun mehrere Male nach einander mit siedendem Wasser behandelt, so bleibt der Körper ungelöst zurück, welchen Meier Santaloxyd genannt hat.

Das auf diese Weise bereitete Santaloxyd ist eine amorphe, braune, geschmacklose, klebrige Masse, die sich weder in Wasser noch in Aether auflöst, die aber von Alkohol mit Leichtigkeit und mit brauner Farbe aufgelöst wird. Die Lösung desselben wird nicht durch gewisse Salze gefällt. Von kaustischem und kohlensaurem Kali wird es mit brauner Farbe aufgelöst. Vermischt man die Lösung in Alkohol mit einer Säure, so färbt sie sich sogleich gelb, und

wird sie dann verdunstet und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, so kann man in dem Rückstande, welcher sich in Alkohol und in Aether auflöst, durch Reagentien die Säure entdecken, welche man der Lösung des Santaloxyds in Alkohol zugesetzt hatte. Die Verbindungen mit Weinsäure, Oxalsäure und Salzsäure krystallisiren nicht, aber die mit Salpetersäure schiesst in kleinen, körnigen und etwas glänzenden Krystallen an. Setzt man Kali zu diesen Lösungen, so scheidet sich das Santaloxyd mit brauner Farbe ab. Das Santaloxyd schmilzt beim Erhitzen, entwickelt dann einen angenehmen Geruch, und lässt beim Verbrennen eine Asche zurück, welche schwefelsauren Kalk und etwas Eisenoxyd enthält.

Santalid nennt Meier einen Körper, welcher in dem Wasser-Extract vom Sandelholze enthalten ist. Es wird erhalten, wenn man die Lösung mit Bleizucker fällt, den rothbraunen Niederschlag mit Alkohol auswäscht und anrührt und ihn dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die dabei gebildete rothbraune Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher Harz und Galläpfelsäure auszieht. Das Ungelöste wird mit heissem Wasser gewaschen, um Santaloid und Santalidid auszuziehen, worauf das Santalid zurückbleibt. Santalid.

Das Santalid krystallisirt nicht, sondern es bildet eine amorphe dunkelrothe Masse. Es löst sich leicht und mit rother Farbe in Aether und in Alkohol auf, und diese Lösungen röthen nicht Lackmus. Die Lösung desselben wird durch eine Lösung von Bleizucker in Alkohol chocoladefarbig gefällt. Kali und Ammoniak färben die Lösung braun. Durch Säuren wird es nicht verändert. Beim Erhitzen schmilzt es

nicht, und beim Verbrennen hinterlässt es eine Asche, welche aus Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk besteht.

Santaloid. Das *Santaloid* wird erhalten, wenn man das Wasser-Extract des Sandelholzes mit kohlensaurem Bleioxyd kocht, die dann abfiltrirte gelbe Lösung bis zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit 80procentigem Spiritus behandelt, wobei ein brauner und gummiähnlicher Körper ungelöst zurückbleibt, die Lösung abfiltrirt, zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei ein braungelber Körper ungelöst bleibt, die erhaltene Lösung wieder verdunstet und den Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, wobei das Santaloidid ungelöst bleibt, während sich das Santaloid auflöst, und wird nun diese Lösung verdunstet, so bleibt es als eine amorphe, schön gelbe Masse zurück.

Das Santaloid löst sich nicht in Aether, aber leicht in Alkohol und in Wasser. Die Lösungen sind geschmacklos und verändern nicht Pflanzenfarben. Kali und Ammoniak verändern die gelbe Farbe desselben in braun. Ist es mit Bleizucker verunreinigt, oder enthält es Kalk, so ist die Lösung blau, wenn man sie an der Oberfläche sieht. Beim Erhitzen schmilzt es nicht.

Santaloidid. Die Bereitungsweise des *Santaloidids* ist bei dem vorhergehenden Santaloid angegeben worden. Es ist eine dunkelbraune, harzähnliche Masse, unlöslich in Aether und schwerlöslich in Alkohol. Von Wasser wird es nicht aufgelöst. Die Lösung desselben ist braungelb und giebt mit Bleizucker einen hellbraunen Niederschlag. Kali und Ammoniak verwandeln seine braune Farbe in eine gelbe, aber die braune Farbe wird durch Säuren wieder hervorgerufen. Beim Erhitzen schmilzt es, und beim Ver-

brennen lässt es eine geringe Menge von Asche zurück.

Das *Santalidid* ist in dem Niederschlage enthalten, welchen Bleizucker in dem Wasser-Extract des Sandelholzes hervorbringt. Dieser Niederschlag wird mit 80procentigem Alkohol angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die braune Lösung filtrirt und verdunstet, der Rückstand mit Aether behandelt, um Gerbsäure auszuziehen, darauf mit kaltem Wasser, worin sich Santalidid und Santaloid auflösen, während Santalid ungelöst bleibt. Die Wasserlösung wird noch einmal mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, wobei das Santalidid als eine braune, nicht krystallinische Masse zurückbleibt. Santalidid.

Stenhouse[1]) hat eine Untersuchung der Farbstoffe und anderer Bestandtheile in einem Theil der Flechten unternommen. Bei der Untersuchung einer kürzlich in den Handel gekommenen Varietät von *Roccelle tinctoria* aus Südamerika macerirte er die zerkleinerte Flechte mit Wasser, setzte dann gelöschten Kalk im Ueberschuss hinzu und liess die Mischung ruhig stehen, was jedoch nicht zu lange stattfinden darf, weil sich ein krystallisirender Bestandtheil dabei sonst oxydirt und braun färbt. Die dann ausgepresste und filtrirte, etwas gelbe Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, wodurch sich der Farbstoff in Gestalt eines weissen, gelatinösen Niederschlags abscheidet. Nach dem Auswaschen wird dieser Niederschlag auf einem Gypsblock getrocknet, dann in warmem aber nicht siedendem Spiritus aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen, wobei sich Roccelle tinctoria aus Südamerika.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. XXVIII, 55.

der Farbstoff, welchen Stenhouse *Alpha-Orsellsäure* nennt, in kleinen weissen, sternförmig vereinigten Krystallen daraus abscheidet.

Alpha-Orsellsäure.

Die Alpha-Orsellsäure ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber sie löst sich etwas in siedendem, und schiesst daraus beim Erkalten in prismatischen Krystallen wieder an. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Die Lösung in Alkohol röthet Lackmus. Sie neutralisirt Alkalien und alkalische Erden, und bildet damit lösliche und krystallisirende Salze. Eine characteristische Eigenschaft dieser Säure besteht in ihrem Verhalten gegen Chlorkalk, indem sie dadurch eine dunkelrothe Farbe annimmt, die jedoch bald in Braun übergeht, dann in Gelb, und zuletzt, besonders wenn Chlorkalk im Ueberschuss vorhanden ist, verschwindet. Durch Chlorkalk verwandelt sie sich in einen dunkelgrünen, unkrystallisirbaren Körper. Ihre Lösung in Ammoniak nimmt in der Luft bald eine rothe Farbe an, welche allmälig immer dunkler wird. Bei der Destillation giebt sie ein brenzliches Oel und Orcin. Ihre Lösung in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen weissen Niederschlag. Sie fällt ferner basisches, aber nicht neutrales essigsaures Bleioxyd. Bei der Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{32}	59,95	60,98	60,78	60,00
H^{16}	5,03	5,00	4,98	5,00
O^{14}	35,02	34,02	34,24	35,00,

was mit der Formel $C^{32}H^{15}O^{13} + \dot{H}$ übereinstimmt.

Alpha-orsellsaure Baryterde wird erhalten, wenn man die Säure mit Barytwasser sättigt und den überschüssigen Baryt aus der Flüssigkeit durch Kohlen-

säure niederschlägt, wobei ein Gemenge von kohlensaurem Baryt und dem Barytsalze der Säure abgeschieden wird. Dieses Gemenge wird mit Alkohol ausgekocht, aus dem dann beim Verdunsten das verlangte Salz in kleinen, sternförmig vereinigten Krystallen anschiesst, welche zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{32}	49,36	49,18	49,56
H^{15}	3,83	3,79	3,87
O^{13}	27,32	27,54	26,85
$\dot{B}a$	19,49	19,49	19,72,

welche Resultate mit der Formel $\dot{B}aC^{32}H^{15}O^{13}$ übereinstimmen.

Neutralisirt man den gelatinösen Niederschlag, welcher durch Salzsäure in dem mit Kalk behandellen Auszuge der angeführten Flechte erhalten wird, mit Kalk oder Baryt, und erhitzt man ihn, bis sich alles aufgelöst hat, so bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäuregas eine neue Säure, welche mit dem Kalk oder Baryt in Verbindung tritt, und welche von Stenhouse *Alpha-Orsellinsäure* genannt worden ist. Die Salze dieser Säure mit Kalk und Baryt sind viel leichter auflöslich, wie die der Alpha-Orsellsäure. Setzt man das Kochen länger fort, so zersetzt sich auch die neue Säure, wobei kohlensaurer Kalk oder Baryt niedergeschlagen wird. Nach dem Filtriren der Flüssigkeit wird die Alpha-Orsellinsäure durch Salzsäure daraus niedergeschlagen. Sie bildet dabei einen weissen gelatinösen Niederschlag, den man mit kaltem Wasser auswäscht, mit schwachem Spiritus umkrystallisirt, dann in heissem Wasser löst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und nach dem Filtri- Alpha-Orsellinsäure.

ren erkalten lässt, wobei sie nun in Prismen anschiesst. Sie schmeckt bitter, röthet Lackmus, und löst sich bedeutend in Wasser, vorzüglich in warmem. Durch Kochen mit Wasser setzt sie sich leicht in Orcin um. Kocht man ihre Salze von Kalk oder Baryt, so bildet sie ausser Orcin einen rothen Farbstoff. Mit Chlorkalk bildet sie zwar eine blutrothe oder violette Farbe, aber diese verschwindet bald nachher, so wie sie auch mit der der Alpha-Orsellsäure keine Aehnlichkeit hat. Setzt man ihre Lösung in Ammoniak dem Zutritt der Luft aus, so erhält man einen Farbstoff, welcher dem Orcin ähnlich ist. Die bei + 100° getrocknete Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{16}	57,99	57,90	57,15
H^{8}	4,25	5,08	4,76
O^{8}	36,76	37,02	38,09,

welche Resultate mit der Formel $C^{16}H^{7}O^{7} + \dot{H}$ übereinstimmen.

Das *Barytsalz* wird erhalten, wenn man kaustischen Baryt vorsichtig zu einer Lösung der Alpha-Orsellinsäure setzt. Man kann die Lösung concentriren, wenn die Säure im Ueberschuss darin vorhanden ist, aber die Säure wird zersetzt, wenn der Baryt darin vorwaltet, indem sich dann kohlensaurer Baryt bildet. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser und in Alkohol, und es krystallisirt daraus in Prismen. Bei + 100° wird es nicht zersetzt. Nach dem Trocknen im luftleeren Raume zeigte es sich nach der Formel $\dot{B}aC^{16}H^{7}O^{7}$ zusammengesetzt. Es ist vollständig analysirt worden.

Alpha-Orsellinsaures Aethyloxyd bildet sich, wenn man die Alpha-Orsellinsäure mit starkem Alkohol

kocht. Nachdem dann der grössere Theil des überschüssigen Alkohols verdunstet worden ist (durch weiteres Verdunsten wird die Bildung von einem Harz veranlasst), löst man den Rückstand in warmem Wasser, worauf dann der Aether beim Erkalten in nadelförmigen oder blättrigen Krystallen daraus anschiesst. Durch Wiederauflösen, Behandeln mit Thierkohle und Krystallisiren werden sie farblos erhalten. Die damit ausgeführte Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	61,24	61,13	61,23
H^{12}	5,26	6,15	6,12
O^{8}	32,50	32,72	32,65,

welche demnach der Formel $C^4H^5O + C^{16}H^7O^7$ entsprechen. Das Präparat ist also alpha-orsellinsaures Aethyloxyd, aber nicht alpha-orsellsaures, ungeachtet Alpha-Orsellsäure für die Bereitung angewandt worden ist.

Roccella tinctoria vom Cap der guten Hoffnung.

Beta-Orsellsäure.

Durch Behandlung der Roccella tinctoria vom Cap der guten Hoffnung mit Kalk hat Stenhouse zwei andere Körper erhalten, wie die aus der im Vorhergehenden erwähnten Flechte. Er hat sie *Beta-Orsellsäure* und *Roccellin* genannt. Diese beiden Körper schlagen sich gemengt und gallertförmig nieder, wenn man die Kalk-Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Behandelt man dann den Niederschlag mit siedendem Wasser, so löst sich in diesem die Beta-Orsellsäure auf, während das Roccelin ungelöst bleibt. Beim Erkalten der heissen Lösung in Wasser schiesst die Säure in kleinen, seideglänzenden Krystallen an, welche durch Umkrystallisiren mit warmem, aber nicht siedendem, Alkohol gereinigt werden. Die Säure kann auch durch directes Kochen der Flechte mit Wasser ausgezogen werden, aber sie ist dann mit

einer fetten Säure und mit einem Harz verunreinigt, wovon sie jedoch durch Auflösen in Kalkwasser oder Barytwasser, Filtriren der Lösung und Ausfällen mit Salzsäure befreit werden kann.

Die Beta-Orsellsäure löst sich leicht in kaltem und warmem Alkohol, so wie auch in Aether. Von siedendem Wasser wird sie in bedeutender Menge aufgelöst, wiewohl weniger als die Alpha-Orsellsäure. Ihre Lösungen röthen Lackmus. Mit Chlorkalk bringt sie dieselbe rothe Farbe hervor, wie die Alpha-Orsellsäure. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wird sie nur unbedeutend gefällt, aber mit basischem giebt sie einen reichlichen Niederschlag. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{34}	60,07	60,20	59,82
H^{17}	5,06	5,26	4,99
O^{15}	34,87	34,54	35,19,

welche Resultate der Formel $\dot{H} + C^{34}H^{16}O^{14}$ entsprechen.

Beta-orsellsaure Baryterde wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie das alpha-orsellsaure Salz, und sie wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{34}	49,46	—	49,95
H^{16}	4,12	—	3,92
O^{14}	27,90	—	27,43
$\dot{B}a$	18,52	18,54	18,70.

Beta-Orsellinsäure. Wird die Beta-Orsellsäure mit Kalk oder Baryt gekocht, so bildet sich daraus eine neue krystallisirende Säure, welche Stenhouse *Beta-Orsellinsäure* genannt hat, und deren Barytsalz in grossen, gescho-

benen vierseitigen Prismen krystallisirt. Kocht man eine Lösung der Beta-Orsellsäure in Wasser, so verwandelt sie sich in Orcin. Durch Kochen der Beta-Orsellsäure mit starkem Alkohol wird eine Aetherart gebildet, deren Zusammensetzung folgendermaassen gefunden wurde:

	Gefunden		
C	60,82	60,75	60,83
H	6,27	6,15	6,27
O	32,91	33,10	33,00,

und welche beim Erhitzen mit Kali Alkohol liefert mit Zurücklassung von Orcin. Aber ob dieser Aether beta-orsellsaures oder beta-orsellinsaures Aethyloxyd ist, kann nicht eher entschieden werden, als bis diese Säure analysirt worden ist.

Das *Roccellin* ist in der Roccella tinctoria vom Cap der guten Hoffnung in bedeutender Menge enthalten. Um es aus dem Niederschlage zu bekommen, welchen Salzsäure in der Kalkflüssigkeit von der angeführten Flechte hervorbringt, wird derselbe mit starkem Alkohol behandelt, wobei sich die Beta-Orsellsäure in eine Aethyloxyd-Verbindung verwandelt, während das Roccellin unverändert bleibt. Die Alkohollösung wird dann bis zur Trockne verdunstet, die trockne Masse mit siedendem Wasser behandelt, worin sich die Aetherart auflöst mit Zurücklassung des Roccellins, welches darauf durch Auflösen in starkem siedendem Alkohol gereinigt wird. Es schiesst daraus in feinen, seideglänzenden Krystallen an, welche wieder in Alkohol aufgelöst und mit Thierkohle behandelt werden, um sie völlig rein zu erhalten. Das Roccellin färbt sich durch Chlorkalk nicht roth, sondern gelbgrün. In kaltem Alkohol und Aether ist es fast unauflöslich. Von Kali und Ammo- Roccellin.

niak wird es leicht aufgelöst und die Lösungen fär-
ben sich nicht, wenn man sie der Luft aussetzt. Es
wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{38}	62,66	62,67	62,54	62,44	62,46
H^{17}	4,88	4,90	4,84	4,65	4,66
O^{15}	32,46	32,43	32,62	33,01	32,88,

Die Formel $C^{38}H^{17}O^{15}$ ist jedoch nur eine empirische, weil sie nicht hat controllirt werden können, indem die Verbindung mit Baryt bei der Analyse einen sehr variirenden Gehalt an Baryt auswies, und die Lösung desselben in Ammoniak beim Verdunsten unter einer Luftpumpe ihr Ammoniak abgab.

Wird es in Wasser mit Chlor behandelt, so verändert es sich nicht. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, aber in der Wärme bildet sie damit Oxalsäure.

Roccella Montagnei. Stenhouse[1]) hat ferner die Roccella Montagnei oder die von Angola nach Europa kommende Flechte untersucht, welche unter dem Namen Roccella tinctoria var. fuciformis bereits von Schunck studirt worden war. Durch Auskochen mit Wasser und Kalk, Fällen der geklärten Abkochung mit Salzsäure und Krystallisiren des Niederschlags mit Alkohol

Erythrinsäure. stellte Stenhouse eine *Erythrinsäure* dar, deren Lösung in Wasser und in Alkohol nicht Lackmus röthet, und welche sich gegen Ammoniak und Chlorkalk ähnlich verhielt, wie Alpha- und Beta-Orsellsäure. Die bei + 100° getrocknete Säure gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

	Gefunden			Berechnet
C^{20}	56,85	56,94	57,14	56,87
H^{11}	5,56	5,33	5,63	5,21
O^{10}	37,59	37,73	37,23	37,92,

1) Am angeführten Orte.

welche mit der Formel $C^{20}H^{10}O^{9} + \dot{H}$ übereinstimmen.

Diese Formel konnte zwar nicht durch Analyse der Salze von dieser Säure mit Kalk oder Baryt controlirt werden, aber dadurch, dass die Säure mit starkem Alkohol gekocht wurde, bildete sie *erythrinsaures Aethyloxyd*, welches nach dem Verdunsten des Alkohols mit Wasser umkrystallisirt und dann nach dem Trocknen bei + 100° bei der Analyse die folgenden Resultate gab:

	Gefunden		Berechnet
C^{24}	60,65	60,74	60,25
H^{15}	6,33	6,31	6,27
O^{10}	33,02	33,05	33,48.

welche mit der Formel $C^{4}H^{5}\dot{O} + C^{20}H^{10}O^{9}$ übereinstimmen.

Vermischt man eine warme Lösung dieser Aetherart mit einer ebenfalls warmen Lösung von basischem essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei + 100° zusammengesetzt gefunden wurde aus:

C	18,63	18,91
H	1,66	1,71
O	8,70	8,37
$\dot{P}b$	70,78	71,01,

aber Schunck hat für diese Verbindung keine Zusammensetzungsformel aufgestellt.

Erythrinsaures Methyloxyd wird erhalten, wenn man die Säure mit starkem Holzalkohol kocht. Es schiesst in dünnen Nadeln oder Blättern an, und wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{22}	59,13	59,36	58,67
H^{13}	5,52	5,69	5,78
O^{10}	35,18	35,04	35,55,

was mit der Formel $C^2H^5O + C^{20}H^{10}O^9$ übereinstimmt.

Kocht man eine Lösung von erythrinsaurer Kalkerde oder Baryterde eine kürzere Zeitlang, so erhält man zwei neue Körper: *Erythrelinsäure* und *Picroerythrin*, von denen der letztere schon aus früheren Untersuchungen von Schunck bekannt ist. Die Erythrelinsäure wird dabei nur in geringer Menge gebildet, und sie schlägt sich aus der Flüssigkeit nieder, wenn man sie mit Salzsäure vermischt. Sie krystallisirt in kleinen glimmerähnlichen Blättern, und sie giebt unter Entwickelung von Kohlensäuregas ein farbloses Orcin, wenn man ihre Lösung in Wasser kocht. Sie schmeckt sauer, und bringt mit Chlorkalk eine violette Färbung hervor. Ihr Barytsalz ist leicht löslich und krystallisirt in langen, vierseitigen Prismen. Im Uebrigen ist sie noch nicht genauer untersucht worden.

Erythrelinsäure.

Wird die Flüssigkeit, aus welcher sich die Erythrelinsäure abgeschieden hat, verdunstet, so krystallisirt daraus das *Picroerythrin* in gelben Nadeln, welche durch Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren farblos werden. Es schmeckt bitter, löst sich bedeutend leichter in warmem Wasser als in kaltem, giebt mit Chlorkalk eine blutrothe Reaction, und wird seine Lösung in Ammoniak dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so bildet es ein, einem rothen Farbstoff ähnliches Orcin. Bei der Analyse fand es Schunck zusammengesetzt aus:

Picroerythrin.

	Gefunden		Berechnet
C^{34}	53,07	53,23	52,71
H^{25}	6,08	5,96	5,94
O^{20}	40,85	40,82	41,35,

wonach er die Formel $C^{44}H^{25}O^{20}$ dafür aufstellt.

Eine Verbindung von constanter Zusammensetzung des Picroerythrins mit Kalk oder Baryt konnte Schunck nicht hervorbringen. Bei der Bildung des Picroerythrins aus der Erythrelinsäure wird Kohlensäuregas entwickelt und dafür die Bestandtheile von Wasser gebunden. Das Picroerythrin kann in seiner Lösung in Wasser lange Zeit gekocht werden, und es verändert sich dabei nur partiell. Kocht man es dagegen mit einem Ueberschuss von Kalk oder Baryt, so wird ausser Orcin noch ein anderer Körper gebildet, welcher theils

Erythroglucin und theils Pseudo-Orcin genannt worden ist. Am Besten wird das Erythroglucin erhalten, wenn man den Kalk-Auszug von der Roccella Montagnei einige Stunden lang kocht, die Lösung auf $\frac{1}{4}$ einkocht, den Kalk mit Kohlensäure daraus niederschlägt, filtrirt und bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Dieser Syrup besteht dann aus Orcin, Erythroglucin, einem rothen Farbstoff und aus einem Harz. Man schüttelt ihn mit Aether, welcher daraus das Orcin und einen Theil von dem Farbstoff auflöst, während das Erythroglucin ungelöst bleibt. Anstatt des Aethers kann man auch starken Alkohol anwenden. Lässt man das Ungelöste einige Tage lang ruhig stehen, so schiesst daraus das Erythroglucin in kleinen glänzenden Krystallen an, welche durch Pressen und Auswaschen mit kaltem Alkohol von Farbstoff und Orcin befreit und dann durch Umkrystallisiren mit siedendem Alkohol in grossen, diamantglänzenden Krystallen, welche dem quadratischen System angehören, erhalten werden. Erythroglucin.

Das Erythroglucin reagirt neutral, schmeckt süss und riecht beim Erhitzen wie Zucker. Von Ammoniak und Chlorkalk wird es nicht verändert, so wie

auch nicht von Brom. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, aber in der Wärme bildet sie damit Oxalsäure. Es wird weder durch neutrales noch durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt, und kann nicht in Gährung versetzt werden. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{10}	39,46	39,42	39,36	39,22
H^{13}	8,55	8,30	8,60	8,49
O^{10}	51,99	52,28	52,04	52,29,

wonach die Formel dafür = $C^{10}H^{13}O^{10}$ ist, welche jedoch auf keine Weise controlirt werden konnte, da es nicht glücken wollte, das Erythroglucin mit einem anderen Körper zu vereinigen.

Stenhouse fand die Quantität des Farbstoffs in der Roccella Montagnei = 12, in der südamerikanischen Flechte = 7 und in der Varietät vom Cap der guten Hoffnung, so wie in der Lecanora tartarea zwischen 2 und 1½ Procent.

Evernia prunastri. Ausser den angeführten Flechten hat Stenhouse auch die Evernia prunastri untersucht. Diese Flechte ist zwar schon früher von Rochleder und Heldt chemisch studirt worden, aber Stenhouse vermuthet, dass diese Chemiker nicht die richtige Flechte unter Händen gehabt haben. Nachdem er, wie bei der Untersuchung der vorhergehenden Flechten angeführt worden ist, durch Behandlung der Flechte mit Wasser und Kalk eine Lösung dargestellt hatte, versetzte er diese mit Salzsäure, wodurch ein reichlicher, hellgelber und flockiger Niederschlag entstand, welcher nach dem Auswaschen und vorsichtigen Trocknen mehrere Male in der Wärme mit Spiritus behandelt wurde, bis sich ungefähr ⅔ von dem Nie-

derschlage aufgelöst hatten. Aus der Lösung in Spiritus schossen beim Erkalten gelbe Krystalle von *Evernsäure* an, welche durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren mit schwachem Spiritus vollkommen farblos erhalten werden. Der in Spiritus ungelöste Theil enthält Usninsäure. Evernsäure.

Die Evernsäure ist unlöslich in kaltem und nur unbedeutend in warmem Wasser löslich. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, und die Lösungen röthen Lackmus. Sie ist geschmacklos. Bei der trocknen Destillation giebt sie ein brenzliches Oel und ein Sublimat, welches Orcin zu sein scheint. Ihre Lösung in Ammoniak nimmt allmälig eine dunkelrothe Farbe an. Durch Chlorkalk wird sie schwach gelb gefärbt. Sie verliert bei + 100° Wasser, und sie wurde dann zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{34}	61,63	61,61	61,44
H^{16}	5,00	5,16	4,82
O^{14}	33,37	33,23	33,74,

wonach sie mit der Formel $C^{34}H^{15}O^{13} + \dot{H}$ ausgedrückt wird.

Wird die Evernsäure in überschüssigem Kali aufgelöst und dann Kohlensäuregas hineingeleitet, so setzt sich das *Kalisalz* in kleinen Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren mit schwachem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle rein erhalten werden. Das Salz löst sich leicht in einer Kali-haltigen Flüssigkeit, aber schwieriger in einer Lösung von kohlensaurem Kali und in kaltem Wasser. Nach einer vollständigen Analyse dieses Salzes giebt Schunck dafür die Formel $\dot{K} + C^{34}H^{15}O^{13}$. Sollte es jedoch nicht auch ein saures Salz gewesen sein können.

Das *Barytsalz* wird ähnlich bereitet wie das Kali-

salz. Es löst sich wenig in Wasser, aber leicht in schwachem Spiritus, und es krystallisirt in kleinen Prismen. Das so bereitete und nachher im luftleeren Raume getrocknete Salz wurde vollständig analysirt und dabei nach der Formel $\dot{B}aC^{34}H^{15}O^{13} + \dot{H}$ zusammengesetzt gefunden.

Wird die Evernsäure in einem Ueberschuss von kaustischem Kali aufgelöst und die Lösung einige Minuten lang gekocht, so setzt die dunkelbraune Flüssigkeit, nachdem man sie mit Kohlensäure gesättigt hat, Krystalle von einem Kalisalze ab, dessen Säure eine neue ist, welche den Namen *Everninsäure* bekommen hat. Nach dem Auswaschen mit kaltem Spiritus (in Wasser und warmem Spiritus ist das Salz leichter löslich) und Behandeln mit Thierkohle ist das Salz rein. Wenn man es dann mit Salzsäure zersetzt, so erhält man die Säure als flockigen Niederschlag, und wird dieser in siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen, so schiesst sie daraus in haarförmigen, seideglänzenden Krystallen an. Ein besseres Bereitungs-Verfahren der Everninsäure besteht darin, dass man die Evernsäure mit Barytwasser im Ueberschuss kocht, wobei sich kohlensaurer Baryt niederschlägt. Nachdem man diesen abfiltrirt hat, wird die Everninsäure mit Salzsäure abgeschieden, und darauf nach der vorhin angeführten Methode gereinigt. Die Mutterlauge davon enthält dann Orcin, welches bei der Umsetzung der Evernsäure in Everninsäure gebildet worden ist, weil diese letztere Säure die Bildung von Orcin nicht veranlassen kann, wenn man sie mit Baryt oder Kali kocht.

Everninsäure.

Die Everninsäure ist geschmacklos, wenig löslich

in kaltem, aber bedeutend in siedendem Wasser, so wie leicht in Alkohol und Aether. Sie röthet Lackmus, entwickelt beim Erhitzen einen angenehmen Geruch und giebt ein weisses Sublimat. Chlorkalk färbt sie gelb, und ihre Lösung in Ammoniak nimmt keine rothe Farbe an, wenn man sie dem Zutritt der Luft aussetzt. Nach dem Trocknen im luftleeren Raume und darauf über Schwefelsäure gab sie bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{18}	59,25	59,28	59,34
H^{10}	5,78	5,66	5,49
O^{8}	34,97	34,86	35,17,

welche mit der Formel $C^{18}H^{9}O^{7} + \dot{H}$ übereinstimmen.

Everninsaurer Baryt wird erhalten, wenn man die Evernsäure mit überschüssigem Baryt kocht, die Flüssigkeit darauf mit Kohlensäure sättigt, den gefällten kohlensauren Baryt abfiltrirt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Aether oder kaltem Alkohol behandelt, um Orcin auszuziehen. Der Rückstand wird nun in warmem schwachen Spiritus aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen, wobei das Barytsalz in langen vierseitigen Prismen anschiesst, die sich federförmig zusammen gruppiren. Dieses Salz ist vollständig analysirt und nach der Formel $\dot{B}aC^{18}H^{9}O^{7} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden worden. Im luftleeren Raume verliert dieses Salz ein und durch Trocknen bei + 100° zwei Atome Wasser.

Everninsaures Silberoxyd, $\dot{A}gC^{18}H^{9}O^{7}$, schlägt sich weiss nieder, wenn man salpetersaures Silberoxyd durch everninsaures Ammoniumoxyd zersetzt. Es ist vollständig analysirt worden.

Kocht man eine Lösung von Evernsäure in starkem Alkohol, nachdem ein wenig Kali zugesetzt worden ist, und leitet man nachher Kohlensäuregas in die dunkel gefärbte Flüssigkeit zur Sättigung des Kali's, so bilden sich nach dem Concentriren derselben lange, braungefärbte, prismatische Krystalle, welche, wenn man sie zwischen Löschpapier auspresst und dann umkrystallisirt, gross und farblos werden. Die Mutterlauge davon enthält Orcin. Vollkommen eben so, wie diese, zusammengesetzte Krystalle werden gebildet, wenn man die Evernsäure mehrere Stunden lang mit absolutem Alkohol kocht, dann die Lösung zur Trockne verdunstet, aus dem Rückstande Orcin mit kaltem Wasser auszieht, und ihn darauf durch Umkrystallisiren mit verdünntem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle von einem zugleich gebildeten Harze befreit; aber es ist sehr schwierig, das Harz daraus vollständig zu entfernen.

Die nach diesen beiden Verfahrungsweisen gebildeten Krystalle betrachtet Stenhouse als *everninsaures Aethyloxyd.* Sie sind geschmacklos, fast unlöslich in Wasser, selbst in siedendem, aber leicht löslich in kaltem und warmem Alkohol, so wie auch in Aether. Sie schmelzen bei + 56°, und krystallisiren dann wieder beim Erkalten. Sie lösen sich nicht in Ammoniak und verändern sich weder durch Chlorkalk noch durch Salzsäure. Sie lösen sich nicht in kohlensaurem, aber leicht in kaustischem Kali, und scheiden sich aus diesem durch Salzsäure wieder ab. Durch Kochen ihrer Lösung in Alkohol mit Kali wird kein Orcin gebildet, sondern sie scheinen dabei unverändert zu bleiben. Leitet man dagegen die Dämpfe von diesem Aether über erhitztes kaustisches Kali, so entwickelt sich ein Gas, welches Alko-

hol zu seyn scheint. Bei der Analyse wurde dieser Körper zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{22}	63,07	62,92	62,80	62,94	62,86
H^{14}	7,15	6,88	6,79	6,93	6,87
O^{8}	29,78	30,20	30,41	30,13	30,47,

was der Formel $C^4H^5O + C^{18}H^9O^7$, d. h. der Zusammensetzung des everninsauren Aethyloxyds entspricht. Da sich inzwischen die Lösung der Everninsäure in Alkohol nicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die in Rede stehende Aetherart verwandeln lässt, so glaubt Schunck, dass die Bildung derselben durch den Umstand bedingt sey, dass die Evernsäure keine Verbindung mit Aethyloxyd eingehen könne, und dass sich die Evernsäure nur im Statu nascenti damit vereinigen lasse.

Die *Usninsäure*, welche von Knop entdeckt und nachher von Rochleder und Heldt weiter studirt worden ist, ist, wie im Vorhergehenden schon bemerkt wurde, von Stenhouse auch in der Evernia prunastri beobachtet worden. Derselbe empfiehlt jedoch zur Bereitung dieser Säure als zweckmässiger die Cladonia rangifera und Usnea florida anzuwenden. Der Kalk-Auszug aus diesen Flechten wird mit Salzsäure ausgefällt, und der Niederschlag durch wiederholte Umkrystallisirungen mit starkem Alkohol und Behandlung mit Thierkohle gereinigt, bis die Usninsäure in glänzenden Blättern anschiesst. Er fand diese Säure zusammengesetzt aus: Usninsäure.

	Gefunden	Berechnet
C^{28}	63,62	63,86
H^{17}	5,03	4,76
O^{14}	31,35	31,38,

wonach er sie mit der Formel $C^{28}H^{17}O^{14}$ repräsentirt.

Orcin. Stenhouse macht darauf aufmerksam, dass die von Schunck zuerst beobachtete Bildung von Orcin durch Kochen der Lecanorsäure und Erythrinsäure mit Alkalien auch stattfindet, wenn man die von ihm studirten Säuren in den oben angeführten Flechten auf ähnliche Weise behandelt. Die Bildung des Orcins ist jedoch nicht, wie Schunck vermuthete, bloss von einer Kohlensäure-Entwickelung begleitet, sondern es entstehen dabei auch noch andere intermediäre Producte, nämlich, so weit sie die Erythrinsäure und Evernsäure betreffen, Erythroglucin und Everninsäure. Wiewohl demnach das Orcin auf mehrfache Weise dargestellt werden kann, so empfiehlt Stenhouse doch die Alpha-Orsellinsäure, Beta-Orsellinsäure und Erythrelinsäure als beste Materialien, um reines und farbloses Orcin darzustellen, und die Bildung desselben durch $\frac{1}{2}$ bis 1 stündiges Kochen der Lösungen dieser Säuren in Wasser zu bewirken. Will man jedoch grössere Quantitäten von dem Orcin bereiten, so geschieht dieses am besten dadurch, dass man den rohen Kalk-Auszug von der Roccella tinctoria oder von der Lecanora tartarea einige Stunden lang kocht, aus der Flüssigkeit nach dem Verdunsten bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Volums den Kalk durch Oxalsäure niederschlägt, sie dann filtrirt, bis zur Syrupconsistenz verdunstet und diesen Syrup mit starkem Alkohol kocht. Die so gebildete Alkohol-Lösung wird darauf zur Krystallisation verdunstet und die erhaltenen Krystalle mit wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Man erhält dabei krystallisirtes wasserfreies Orcin.

Behandelt man das Orcin mit Chlorkalk, so wird eine dunkelviolette Farbe erhalten, die sich bald nachher in Braun und Gelb verwandelt; aber diese Reaction ist ganz verschieden von der, welche die Orsell-

säuren geben, wiewohl etwas der ähnlich, welche mit den intermediären Säuren erhalten wird.

Vermischt man die Lösung des Orcins in Wasser mit Brom, so erwärmt sie sich, und es scheidet sich eine rothbraune Krystallmasse daraus ab. Wird dieser Niederschlag von der Brom-haltigen Flüssigkeit abfiltrirt und mit verdünntem Spiritus umkrystallisirt, um ihn von einem gleichzeitig gebildeten braunen Harz zu reinigen, so erhält man farblose Krystalle von einer neuen Verbindung, welche Stenhouse *Brom-Orceid* nennt. Dieser Körper ist fast unlöslich in Wasser, er schmilzt aber in siedendem Wasser und krystallisirt dann beim Erkalten. Von Alkohol und Aether wird er leicht aufgelöst. Er löst sich leicht in Alkalien, aber die Lösungen färben sich bald braun und scheiden auf Zusatz von Salzsäure ein gelbes Harz ab. Nach dem Trocknen im luftleeren Raume ist es nach der Formel $C^{14}H^{5}Br^{3}O^{4}$ zusammengesetzt. Ich will hier die Analysen von Stenhouse mit der zusammenstellen, welche Laurent und Gerhard[1]) mit demselben Körper ausgeführt haben, und welche für diese Verbindung dieselbe Formel annehmen: Brom-Orceid.

	Gefunden			Laurent und Gerhardt	Berechnet
C^{14}	23,60	23,64	23,44	23,1	23,27
H^{5}	1,55	1,60	1,54	1,7	1,39
Br^{3}	66,34	66,50	66,33	66,0	66,47
O^{4}	8,51	8,26	8,69	9,2	8,87.

Diese Zusammensetzung unterscheidet sich von der des Orcins dadurch, dass 3 Aequivalente Wasserstoff darin durch drei Aequivalente Brom ersetzt

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 318.

worden sind. Eine ähnliche Verbindung scheint das Orcin mit Chlor zu bilden, aber diese hat nicht so rein dargestellt werden können, um genauer studirt zu werden.

Ungeachtet die procentische Zusammensetzung des Orcins uns schon lange Zeit bekannt gewesen ist, so war doch noch eine Unsicherheit darin übrig geblieben, mit welcher Formel es repräsentirt werden sollte. Stenhouse[1]) hat nun nach seinen Analysen mit dem wasserfreien Orcin, wie es durch wiederholte Umkrystallisirungen mit wasserfreiem Aether erhalten wird, die Formel $C^{14}H^{8}O^{4}$ dafür angenommen. In seinem krystallisirten Zustande hat es sich demnach mit 2 Atomen Wasser verbunden. Stenhouse schlägt vor, dieses Orcin, welches in dem monoklinometrischen System krystallisirt, in Zukunft *Alpha-Orcin* zu nennen, weil er bei der trocknen Destillation der Usninsäure einen anderen damit verwandten Körper entdeckt hat, welchen er *Beta-Orcin* nennt. Stenhouse hat auch die Verbindung des Alpha-Orcins darzustellen versucht, aber er konnte dabei nicht, wie Dumas angegeben hatte, mit Bleioxyd eine Verbindung auf einem bestimmten Sättigungsgrade erhalten, indem der Gehalt an Bleioxyd bei 3 Analysen zu 67,3, 69,6 und 82,8 Procent gefunden wurde.

Beta-Orcin. Das Beta-Orcin wird am besten durch trockne Destillation der rohen Usninsäure erhalten, wobei es sich theils in gelben Krystallen sublimirt und theils mit einer braunen Flüssigkeit überdestillirt. Wird das Destillat mit vielem Wasser gekocht, um es von einem Harz zu trennen, so schiesst das Beta-Orcin nach dem Verdunsten der Lösung in Wasser bis zur Sy-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII, 99.

rupconsistenz in Krystallen daraus an, welche, wenn man sie auspresst, mit Wasser umkrystallisirt, mit Thierkohle behandelt, und nun mit schwachem Spiritus umkrystallisirt, vollkommen farblos erhalten werden. Es krystallisirt im quadratischen Systeme. Das Beta-Orcin wird auch gebildet, wenn man die Usninsäure mit einem Ueberschuss von Kalk, Baryt oder Kali kocht, aber es ist dann schwieriger von einem dabei zugleich in grosser Menge gebildeten sauren Harze zu reinigen.

Das Beta-Orcin löst sich in Wasser auf, besonders in siedendem, so wie auch in Alkohol und in Aether. Es schmeckt süss und reagirt neutral. Beim Erhitzen sublimirt es sich ohne Rückstand, und seine Dämpfe haben einen erstickenden Geruch. Beim Behandeln mit Ammoniak nimmt es eine blutrothe Farbe an, welche bald dunkler wird. In Berührung mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali bildet es einen purpurrothen Farbstoff. Durch Chlorkalk nimmt es eine blutrothe Farbe an, während das Alpha-Orcin dadurch eine violettrothe Farbe bekommt. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure giebt es kein Wasser ab. Die Lösungen desselben werden nicht durch neutrale Salzlösungen gefällt, aber wohl durch basisches essigsaures Bleioxyd; der gebildete Niederschlag löst sich jedoch in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf, und die Flüssigkeit färbt sich ausserdem bald roth in der Luft. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{38}	68,84	68,70	68,70	69,20	68,68
H^{24}	7,32	7,32	7,36	7,50	7,22
O^{10}	23,84	24,08	23,94	23,30	24,10

Die danach berechnete Formel = $C^{38}H^{24}O^{10}$

ist jedoch nur eine empirische, und sie konnte auf keine Weise controlirt werden.

Strecker's Kritik der vorstehenden Untersuchungen.

Die im Vorhergehenden angeführten Untersuchungen und die daraus gezogenen Schlüsse sind von Strecker [1]) einer kritischen Prüfung unterzogen worden. Dieser Chemiker nimmt für die Alpha-Orsellsäure die Formel $C^{32}H^{14}O^{4}$ an, nach welcher dann die für die Säure und für deren Barytsalz berechneten Zusammensetzungen folgende werden:

Alpha-Orsellsäure			Alpha-orsellsaurer Baryt		
	Gefundenes Mittel	Berechnet		Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{32}	60,5	60,4	C^{32}	49,2	49,8
H^{14}	5,0	4,4	H^{13}	3,8	3,4
O^{14}	34,5	35,2	O^{13}	27,6	27,0
			$\dot{Ba}$	19,4	19,8.

Die Umsetzung der Alpha-Orsellsäure in Alpha-Orsellinsäure wird dann nach folgendem Schema erklärt:

$$C^{32}H^{14}O^{14} + 2\dot{H} = 2C^{16}H^{8}O^{8}$$

Alpha-Orsellsäure Alpha-Orsellinsäure,

so wie auch die Bildung des Orcins so wohl aus der Alpha-Orsellsäure als auch aus der Alpha-Orsellinsäure nach folgendem Schema:

$$C^{32}H^{14}O^{14} + 2\dot{H} = 2C^{14}H^{8}O^{4} + 4\ddot{C} \text{ und}$$

$$C^{16}H^{8}O^{8} = C^{14}H^{8}O^{4} + 2\ddot{C}.$$

In Betreff der Beta-Orsellsäure, deren Zusammensetzung so nahe mit der der Alpha-Orsellsäure übereinstimmt, macht jedoch Strecker darauf aufmerksam, dass beide Säuren vielleicht identisch sein könnten. Inzwischen nimmt er doch für die Beta-Orsellsäure die Formel $C^{34}H^{16}O^{15}$ an, wonach die be-

---

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXVIII, 108.

rechneten Zusammensetzungen für sie und ihr Barytsalz die folgenden sind:

Beta-Orsellsäure			Beta-Orsellsaurer Baryt		
	Gefundenes Mittel	Berechnet		Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{34}	60,1	60,0	C^{34}	49,5	49,0
H^{16}	5,2	4,7	H^{16}	4,1	3,8
O^{15}	34,7	35,3	O^{15}	37,9	38,8
			$\dot{B}a$	18,5	18,4

Da er ferner für das Roccellin die Formel $C^{18}H^{8}O^{7}$ annimmt, wonach sich die gefundene Zusammensetzung zu der berechneten verhält, wie

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{18}	62,6	62,8
H^{8}	4,8	4,7
O^{7}	32,6	32,5

so wird dadurch die mögliche Umsetzung der Beta-Orsellsäure in Alpha-Orsellinsäure und Roccellin nach dem Schema:

$$C^{34}H^{16}O^{15} = C^{16}H^{8}O^{8} + C^{18}H^{8}O^{7}$$

erklärt, so wie auch die bei der Behandlung der Beta-Orsellsäure mit Alkohol stattfindende Bildung von alpha-orsellinsaurem Aethyloxyd.

Für das Erythroglucin nimmt er die Formel $C^{8}H^{10}O^{8}$ an, und die beim Kochen des Picroerythrins stattfindende Bildung von Erythroglucin und von Orcin glaubt er mit Annahme einer anderen Zusammensetzungsformel für das Picroerythrin auf folgende Weise zu erklären:

$$\underset{\text{Picroerythrin.}}{C^{24}H^{16}O^{14}} + 2\dot{H} = C^{14}H^{8}O^{4} + C^{8}H^{10}O^{8} + 2\ddot{C}$$

Die Erythrelinsäure betrachtet Strecker mit der Alpha-Orsellinsäure als identisch, und Stenhouse's erythrinsaures Aethyloxyd hält er für nichts anderes als für alpha-orsellinsaures Aethyloxyd. Das Zerfal-

len der Alpha-Orsellinsäure beim Kochen mit Baryt in Alpha-Orsellinsäure und in Picroerythrin wird dann leicht auf folgende Weise erklärt:

$$2C^{20}H^{11}O^{10} + 2\dot{H} = C^{16}H^{8}O^{8} + C^{24}H^{16}O^{14}$$

Erythrinsäure.

Inzwischen würde die Formel für die Erythrinsäure auch $= C^{28}H^{15}O^{14}$ sein können, in welchem Falle die Bildung der Alpha-Orsellinsäure und des Picroerythrins auf ihre Kosten erklärt wird durch:

$$2C^{28}H^{15}O^{14} + 2\dot{H} = 2C^{16}H^{8}O^{8} + C^{24}H^{16}O^{14}$$

Erythrinsäure.

Berechnet man die Zusammensetzungen nach diesen Ansichten und vergleicht man sie dann mit den von Stenhouse gemachten Analysen, so werden folgende Werthe erhalten:

Erythrinsäure.

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{28}	57,0	56,9
H^{15}	5,5	5,1
O^{14}	37,5	38,0

Alpha-Orsellinsaures Aethyloxyd.

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{20}	60,7	61,2
H^{12}	6,3	6,1
O^{8}	33,0	32,7

Alpha-Orsellinsaures Methyloxyd

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{18}	59,2	59,3
H^{10}	5,6	5,5
O^{8}	35,2	35,2.

Picroerythrin.

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{12}	53,1	52,9
H^{8}	6,0	5,9
O^{7}	40,9	41,2

Erythroglucin.

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{8}	39,4	39,3
H^{10}	8,4	8,2
O^{8}	52,2	52,5.

Mit der Annahme der Formeln von Stenhouse für die Evernsäure und Everninsäure wird die Bildung dieser letzteren Säure neben Orcin aus der

ersteren Säure durch Barytwasser auf folgende Weise erklärt:

$$C^{34}H^{16}O^{14} + 2\dot{H} = C^{14}H^{8}O^{4} + C^{18}H^{10}O^{8} + 2\ddot{C}$$

Evernsäure. Everninsäure.

In Betreff der von Schunck vor einiger Zeit in der Lecanora Parella entdeckten Säure ist Strecker der Ansicht, dass sie eine den eben angeführten Säuren analoge Säure sey, welche durch Kochen mit Baryt in Alpha-Orsellinsäure (Lecanorsäure) und in Parellsäure = $C^{18}H^{8}O^{8}$ getheilt werde.

Für die Usninsäure nimmt Strecker die Formel $C^{28}H^{18}O^{14}$ und für das krystallisirte Beta-Orcin die Formel $C^{34}H^{18}O^{6} + 3\dot{H}$ an, und nach diesen Formeln werden die gefundenen und berechneten Zusammensetzungen folgende:

Usninsäure.			Beta-Orcin.		
	Gefundenes Mittel	Berechnet		Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{28}	63,6	63,7	C^{34}	68,9	68,7
H^{18}	5,0	5,0	H^{21}	7,3	7,1
O^{14}	31,4	31,3	O^{9}	23,8	24,2,

und die Bildung des Beta-Orcins aus Usninsäure erklärt sich dann auf folgende Weise:

$$C^{38}H^{18}O^{14} = C^{34}H^{18}O^{6} + 4\ddot{C}$$

Schunck's Kritik von Stenhouse's Untersuchungen.

Schunck [1]) hat die Untersuchungen von Stenhouse ebenfalls kritisch geprüft, und er ist dabei in vielen Fällen zu anderen Resultaten gekommen. Er ist nämlich zu der Ansicht gelangt, dass das Product, welches durch Behandlung der Lecanorsäure, des Erythrins, der Erythrinsäure, der Alpha-Orsellsäure und Beta-Orsellsäure mit Alkohol erhalten wird, in allen Fällen ein und derselbe Körper sey, nämlich

1) Phil. Mag. XXXIII, 249.

$C^4H^5O + C^{18}H^8O^8$, nach welcher Formel die berechnete Zusammensetzung die folgende ist:

C^{22}	60,83
H^{18}	5,98
O^9	33,19.

Zu dieser Aetherart, welche er Lecanorsäure-Aether nennt, rechnet er auch den Körper, welcher Pseudoerythrin genannt worden ist. Schunck glaubt daher, dass sowohl Erythrin, als auch Erythrylin, Erythrinsäure, Alpha-Orsellsäure und Beta-Orsellsäure nur Lecanorsäure mit verschiedenen Paarlingen sind.

Die Formel für die Erythrinsäure nimmt Schunck $= C^{42}H^{23}O^{21}$ und die für das Picroerythrin[1]) $= C^{24}H^{16}O^{14}$. Nach diesen Formeln sind die berechneten Zusammensetzungen dafür die folgenden:

	Erythrinsäure		Picroerythrin.	
	Aeq.	Berechnet	Aeq.	Berechnet
C	42	56,89	24	52,94
H	23	5,18	16	5,87
O	21	37,93	14	41,19,

und hiernach erklärt er die Bildung des Picroerythrins auf Kosten der Erythrinsäure nach folgendem Schema:

$$C^{42}H^{23}O^{21} + \dot{H} = C^{18}H^8O^8 + C^{24}H^{16}O^{14}$$

Erythrinsäure. Lecanorsäure. Picroerythrin.

Für das Erythroglucin, womit auch Schunck einige Analysen gemacht hat, nimmt er die Formel $C^{22}H^{28}O^{22}$ an, nach welcher dann die gefundene und berechnete Zusammensetzung dafür die folgende ist:

---

1) Schunck schlägt vor, den Namen Picroerythrin in *Erypikrin* und den Namen Erythroglucin in *Eryglucin* zu verändern.

	Gefunden		Berechnet
C^{22}	39,60	39,75	39,29
H^{28}	8,49	8,71	8,32
O^{22}	51,91	51,54	52,39,

und die Bildung desselben aus Picroerythrin geht dann nach folgendem Schema vor sich:

$$C^{24}H^{16}O^{14} + 12\dot{H} = C^{22}H^{28}O^{22} + 2\ddot{C}.$$

Picroerythrin. Erythroglucin.

Schunck glaubt gleichwie Strecker, dass die Alpha-Orsellsäure und Beta-Orsellsäure als identisch und mit der Formel $C^{34}H^{18}O^{14}$ repräsentirt werden müssen, nach welcher ihre berechnete procentische Zusammensetzung ist:

C^{34}	61,08
H^{18}	5,38
O^{14}	33,54,

und da die Erythrinsäure als eine mit Picroerythrin gepaarte Lecanorsäure betrachtet werden kann, wenn 1 Atom Wasser daraus ausgetreten ist, so kann die (Alpha) Orsellsäure in gleicher Art als eine mit Orcin gepaarte Lecanorsäure angesehen werden, nachdem daraus 1 Atom Wasser ausgetreten ist. Also:

$$C^{34}H^{18}O^{14} + \dot{H} = C^{18}H^{8}O^{8} + C^{16}H^{17}O^{7}$$

Orsellsäure. Lecanorsäure Krystall. Orcin.

wobei er demnach annimmt, dass das Orcin im krystallisirten Zustande mit der Formel $C^{16}H^{17}O^{7}$ ausgedrückt werden müsse.

Die Formel der Alpha-Orsellinsäure gleichwie die der Erythrelinsäure betrachtet er $= C^{18}H^{9}O^{9}$, wonach die berechnete procentische Zusammensetzung derselben die folgende ist:

C^{18}	57,14
H^{9}	4,75
O^{9}	38,11.

wonach sie dann nichts anderes sein würde, als eine Lecanorsäure, die sich mit den Elementen von 1 Atom Wasser vereinigt hat. Er führt hierbei an, dass er die Lecanorsäure aus ihrer Verbindung mit Baryt gefällt und dass sie sich dadurch in die Säure $C^{18}H^{9}O^{9}$ umgesetzt habe.

Die Formel der Evernsäure nimmt Strecker = $C^{36}H^{17}O^{15}$ an, wonach die berechnete Zusammensetzung derselben folgende ist:

C^{36}	61,19
H^{17}	4,78
O^{15}	34,03

womit auch die Analysen ihrer Salze mit Kali und Baryt von Stenhouse übereinstimmen. Die Evernsäure würde in diesem Falle eine mit Everninsäure gepaarte Lecanorsäure sein, wie das folgende Schema zeigt:

$$C^{36}H^{17}O^{15} + \dot{H} = C^{18}H^{8}O^{8} + C^{18}H^{10}O^{8}$$

Evernsäure. Lecanorsäure Everninsäure.

Erythrylin. Den Körper in der Roccella tiuctoria, welchem Kane [1]) den Namen *Erythrylin* und die Formel $C^{22}H^{16}O^{6}$ gegeben hat, repräsentirt Schunck mit der Formel $C^{42}H^{29}O^{12}$, wonach die berechnete procentische Zusammensetzung die folgende ist:

C^{42}	66,85
H^{29}	7,68
O^{12}	25,47,

wonach das Erythrylin eine mit Rocellsäure gepaarte Lecanorsäure sein würde, nachdem daraus 2 Atome Wasser ausgetreten sind, wie das folgende Schema zeigt:

1) Berzelius' Jahresbericht XXII, 367.

$C^{42}H^{29}O^{12} + 2^{\cdot} = C^{18}H^{8}O^{8} + C^{24}H^{23}O^{6}$

Erythrylin. Lecanorsäure. Roccellsäure.

Bildung des Orcins.

In einer kurzen Abhandlung über das Bromorcin geben Laurent und Gerhardt[1]) an, dass die Formel für das getrocknete Lecanorin (Schunck's, Rochleder's und Heldt's Lecanorsäure) ihrer Ansicht nach $= C^{32}H^{14}O^{7}$ seyn müsse, und dass das krystallisirte Lecanorin ausserdem zwei Atome Wasser enthalte. Für das *Pseudoerythrin* stellen sie die Formel $C^{20}H^{12}O^{8}$ und für das *Orcein* die Formel $C^{14}H^{7}NO^{6}$ auf. Der Process beim Kochen des Lecanorins mit Barytwasser wird dann auf folgende Weise erklärt:

$$C^{32}H^{14}O^{14} + 2\dot{H} = 2(\ddot{C} + C^{14}H^{8}O^{4})$$

Lecanorin Orcin

Der Process beim Kochen des Lecanorins mit Alkohol ist dann der folgende:

$$C^{32}H^{14}O^{14} + C^{4}H^{6}O^{2} = 2\ddot{C} + C^{14}H^{8}O^{4} + C^{20}H^{12}O^{8}$$

Beim Kochen des Pseudoerythrins mit Alkalien wird kohlensaures Alkali, Alkohol und Orcin gebildet:

$$C^{20}H^{12}O^{8} + 2\dot{H} = 2\ddot{C} + C^{4}H^{6}O^{2} + C^{14}H^{8}O^{4},$$

und wenn sich dann aus dem Orcin durch den gleichzeitigen Einfluss von Ammoniak und Luft das Orcein bildet, so geschieht dieses nach folgendem Schema:

$$C^{14}H^{8}O^{4} + O^{6} + NH^{3} = C^{14}H^{7}NO^{6} + 4\dot{H}$$

Eigenthümliche Stoffe in Pflanzen.

Lebourdais[2]) hat in einer Abhandlung über die in Pflanzen vorkommenden characteristischen und eigenthümlichen Bestandtheile in der thierischen Kohle angeblich ein Mittel gefunden, um diese Körper daraus abzuscheiden. Seine Methode, welche jedoch weder neu ist noch darauf Anspruch machen kann,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 319.

2) Daselbst, S. 58.

dass sie diese Körper in einem völlig reinen Zustande liefert, besteht darin, dass man Wasserauszüge von Pflanzen so lange mit thierischer Kohle, welche durch Behandeln mit Salzsäure und Auswaschen von allen Salzen befreit worden ist, digerirt, bis sie farblos geworden sind, und dass man dann die Körper mit Alkohol auszieht, welche hierauf beim Verdunsten des Alkohols zurückbleiben.

Auf diese Weise hat er aus den Blättern der Stechpalme einen nicht krystallisirenden Körper, das *Ilicin*, ausgezogen; aus der Meerzwiebel bekam er ebenfalls einen nicht krystallisirenden Körper, das *Scillitin*; aus der Arnica montana das *Arnicin*, aus der Columbowurzel das *Columbin*, aus den Coloquinten das *Colocynthin*, welches sich in kleinen Warzen absetzte, und ausserdem Strychnin, Chinin u. s. w.

Asparagin. Piria [1]) hat Wicken im Dunklen wachsen lassen, sie dann abgeschnitten, nachdem sie die Höhe von 0,6 Meter erreicht hatten, und hierauf aus dem daraus ausgepressten Saft das Asparagin bereitet. Nachdem der Saft verdunstet und das dabei abgeschiedene Albumin abfiltrirt worden war, wurde er bis zur Syrupconsistenz verdunstet und dann der Krystallisation überlassen. Das hierbei auskrystallisirte Asparagin wurde durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Von 10 Kilogrammen Wicken bekam er auf diese Weise 150 Grammen Asparagin. Als er dann versuchte, das Asparagin aus solchen Wicken darzustellen, welche beim vollständigen Zutritt des Lichts aufgewachsen waren, erhielt er daraus eine eben so grosse Menge. In den Samen ist kein Asparagin enthalten. Beim Beginn des Blühens,

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 160.

so wie auch während der Samen-Bildung enthält der Wickensaft kein Asparagin, so dass sich also dieser Körper nur während des Wachsens in der Pflanze zu bilden scheint. Piria hat die Analyse des krystallisirten Asparagins wiederholt und die Zusammensetzung desselben folgendermaassen gefunden:

	Gefunden		
	Direct bereitet	Aus der Verbindung mit Kupferoxyd abgeschieden.	Berechnet
C^8	31,80	32,09	32,00
H^{10}	6,85	6,79	6,67
N^2	18,84	18,80	18,67
O^8	42,51	42,32	42,66.

Man hat früher vermuthet, dass das krystallisirte Asparagin 2 Atome Wasser enthalte, welche beim Trocknen in einer Temperatur von + 100° daraus weggingen. Aber Piria fand, dass das Asparagin Lackmus röthet, und dass es mit Kupferoxyd eine Verbindung bildet, sowohl wenn man es damit kocht, als auch wenn man die Lösung desselben in der Wärme mit einer warmen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd versetzt, wo sich dann in beiden Fällen die blaue Kupferoxyd-Verbindung im krystallinischen Zustande absetzt, welche bei der Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden			Berechnet
C^8	29,30	29,43	29,35	29,50
H^7	4,41	4,51	4,36	4,30
N^2	17,25	17,25	17,25	17,21
S^5	24,64	24,43	24,65	24,58
$\dot{Cu}$	24,40	24,38	24,39	24,41.

Diese Resultate entsprechen der Formel $\dot{Cu}C^8H^7N^2O^5$ und sie würden nun ausweisen, dass das krystallisirte

Asparagin 3 Atome Wasser enthält, wovon 2 Atome bei + 100° daraus weggehen. Dass das Asparagin bei seiner Vereinigung mit dem Kupferoxyd keine Veränderung erleidet, glaubt er aus der Analyse folgern zu können, welche er damit gemacht hat. Er zersetzte nämlich die Kupferoxyd-Verbindung mit Schwefelwasserstoff und verdunstete die abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation, und es schoss dann gewöhnliches Asparagin daraus an. Die Kupferoxyd-Verbindung ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber etwas löslich in siedendem; dagegen löst sie sich leicht in Säuren und in Ammoniak. Bei + 120° verliert sie kein Wasser.

Eine Lösung von reinem Asparagin erleidet keine Veränderung; ist es aber gefärbt und unrein, so wird die Lösung alkalisch, sie fängt dann an nach thierischen Stoffen zu riechen, und der Gehalt an Asparagin vermindert sich darin, während Ammoniak und Bernsteinsäure gebildet werden. Dasselbe findet statt, wenn man ausgepressten Saft von Wicken zu einer Lösung von reinem Asparagin setzt. Piria hat durch Analyse das Vorhandensein der Bernsteinsäure bestätigt. Die Bildung dieser Säure erklärt sich aus folgendem Schema:

$$C^8H^{10}N^2O^3 + 2\dot{H} = 2\dot{N}H^4C^4H^2O^3$$

Asparagin. — Bernsteinsaures Ammoniumoxyd,

so dass also während des Gährungsprocesses 2 Aequivalente Wasserstoff absorbirt werden. Da hierbei Sauerstoff frei werden oder noch ein anderer Körper gebildet werden muss, so bleibt für die völlige Erklärung des Processes noch zu erforschen übrig, welcher dieser Körper sein kann.

Piria hat ferner die Beobachtung bestätigt, dass

Asparaginsäure gebildet wird, wenn man Asparagin mit Salzsäure oder mit reiner Salpetersäure kocht, aber dagegen fand er die Angabe nicht richtig, nach welcher durch fortgesetztes Kochen der Asparaginsäure mit concentrirter Salzsäure eine neue eigenthümliche Säure gebildet werden sollte. Als er einmal eine Salpetersäure-haltige Lösung der Asparaginsäure mit essigsaurem Bleioxyd fällte, so bekam er ein in nadelförmigen Prismen krystallisirendes, glänzendes Salz, welches sich bei der Analyse nach der Formel $\dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{Pb}C^8H^5NO^6 + \dot{H}$ zusammengesetzt zeigte, also als ein Doppelsalz von salpetersaurem und asparaginsaurem Bleioxyd herausstellte. Er versuchte dann, aber vergebens, dasselbe noch einmal hervorzubringen.

Behandelt man dagegen das Asparagin mit rauchender Salpetersäure, oder leitet man das Gas von salpetriger Säure in eine Lösung von Asparagin in reiner Salpetersäure, so entwickelt sich Stickoxydgas, während Aepfelsäure gebildet wird. Die auf diese Weise gebildete Aepfelsäure ist analysirt worden. Als dann Piria auf Grund dieser Beobachtung das Verhältniss der Asparaginsäure und des Asparagins zur Aepfelsäure verglich, so fand er, dass die erstere als die Aminsäure der Aepfelsäure und das letztere als das Amid dieser Säure betrachtet werden kann, wie das folgende Schema darstellt:

$$NH^2C^4H^2O^3 + \dot{H}C^4H^2O^4 = C^8H^7NO^8$$

Malaminsäure. Asparaginsäure.

$$\text{und } 2NH^2C^4H^2O^3 = C^8H^4N^2O^6$$

Malamid. Asparagin.

Dass diese Ansicht von der Zusammensetzung der Asparaginsäure und des Asparagins die richtige ist,

hat er auch noch dadurch darzulegen gesucht, dass Oxalsäure, Bernsteinsäure und Buttersäure gebildet werden, wenn man Oxamid, Succinamid und Butyramid auf ähnliche Weise mit rauchender Salpetersäure behandelt werden. Meiner Ansicht nach scheint es auch sehr wahrscheinlich zu seyn, dass dieses der Fall ist. Inzwischen kann man dann nicht annehmen, dass die Verbindung, welche Piria unter dem Namen Asparagin-Kupferoxyd analysirt hat, wirklich Asparagin als solches enthalte, sondern dass es darin als ein ganz anderer Körper anzusehen ist, welcher durch seine Neigung 1 Atom Wasser aufzunehmen, wenn er aus seiner Verbindung mit dem Kupferoxyd frei gemacht wird, das Asparagin (=Malamid) regenerirt. Die Formel des bei + 100° getrockneten Asparagins muss dann $C^4H^4NO^3 = NH^2C^4H^2O^3$ seyn, während das krystallisirte ausserdem noch ein 1 Atom Wasser enthält.

Wird Asparagin mit Kalihydrat geschmolzen, so entwickelt es Ammoniak, während Essigsäure und Oxalsäure gebildet werden. Eine Bildung von Aepfelsäure hat Piria dabei nicht beobachten können.

Dessaignes und Chautard[1]) haben gefunden, dass das Asparagin nicht blos in den Stengeln von Wicken vorkommt, sondern auch in denen von Erbsen, Bohnen, türkischen Bohnen und Linsen, wenn sie im dunkeln aufgeschossen sind. In Dahlien und in Eibisch fanden sie ebenfalls Asparagin. Dagegen fanden sie es nicht in dem Saft der Stengel vom Kürbis, Hafer, Buchweizen und Kartoffeln. Die erhaltene Quantität von Asparagin haben sie in vielen Fällen

1) Journ. de Pharm. XIII, 245.

quantitativ bestimmt. Für das krystallisirte Asparagin haben sie dieselbe Formel gefunden, als Piria.

Sie haben gefunden, dass Silberoxyd in Asparagin auflöslich ist, und dass die Lösung beim Verdunsten kleine Krystall-Anhäufungen liefert, welche im reflectirtem Lichte schwarz zu sein scheinen, aber im Durchsehen braungelb, und welche bei der Analyse sich nach der Formel $\dot{A}gC^8H^7N^2O^5$ zusammengesetzt zeigten. Gefunden würden darin 48,94 Proc. Silberoxyd, während die Rechnung 48,53 Proc. giebt.

Das Asparagin treibt Essigsäure, wiewohl langsam, aus essigsaurem Bleioxyd aus. Es löst Quecksilberoxyd auf, aber beide Verbindungen konnten nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden. Kocht man Asparagin mit Wasser und Zinkoxyd, so setzen sich nachher aus der Flüssigkeit beim Erkalten blättrige Krystalle ab, welche bei + 100° nicht an Gewicht verlieren, und welche nach dem bei der Analyse herausgestellten Gehalt an Zinkoxyd (gefunden wurde 25,17 Proc., während die Rechnung 24,77 Proc. fordert) nach der Formel $\dot{Z}nC^8H^7N^2O^5$ zusammengesetzt waren. Das Asparagin geht mit salpetersaurem Silberoxyd eine Verbindung ein, welche in feinen Nadeln krystallisirt und welche, getrocknet bei + 100°, nach der Formel $2\dot{A}g\ddot{\dot{N}} + C^8H^8N^2O^6$ zusammengesetzt ist. Sie bildet sich, wenn man die eintretenden Bestandtheile in gehörigen Proportionen auflöst und die Lösung verdunstet. Diese Verbindung kann umkrystallisirt werden, ohne dass sie sich zersetzt. Versucht man eine entsprechende Verbindung mit salpetersaurem Bleioxyd hervorzubringen, so erhält man nur eine gummiartige Masse. Mit Schwefelsäure scheint das Asparagin keine Verbindung ein-

zugehen. Mit Oxalsäure bildet das Asparagin eine Verbindung welche in kleinen Krystallen anschiesst, und zusammengesetzt nach der Formel $C^4H^4NO^5 + \dot{H}\bar{C}$, wenn man Asparagin und Oxalsäure in dem angeführten Atom-Verhältnissen auflöst und die Lösung verdunstet. Dessaignes und Chautard, welche im Allgemeinen das bei + 100° getrocknete Asparagin als nach der Formel $C^4H^4NO^5$ zusammengesetzt betrachten, führen zuletzt an, dass das Asparagin im zerstreuten Lichte leicht durch Chlor zersetzt wird, so wie auch, dass es sich durch braunes Bleisuperoxyd im Sieden mit Entwickelung von Ammoniak zersetzt, dass aber dabei keine Asparaginsäure gebildet werde.

Berberin. Bödeker[1]) hat Berberin aus der Columbowurzel dargestellt. Nachdem man die Wurzel mit 70 procentigem warmen Alkohol ausgezogen hat, wird die Lösung verdunstet, worauf sich Columbin beim ruhigen Stehen langsam daraus absetzt. Die davon abgeschiedene Flüssigkeit wird bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in heissem Wasser aufgelöst, und die Lösung mit Salzsäure versetzt, wodurch ein Niederschlag gebildet wird, den man wieder in 80 procentigem Alkohol auflöst. Wird diese Lösung mit Aether vermischt, so scheidet sich ein undeutlich krystallinisches gelbes Pulver daraus ab, welches sich bei genauerer Untersuchung als salzsaures Berberin herausstellte. Dieses Berberin soll in der Columbowurzel in grösserer Quantität vorkommen, als Columbin. Bödeker hält es für wahrscheinlich, dass das

1) Journ. für pract. Chem. XLIII, 501. — Archiv der Pharm. LIV, 335.

Columbin eher als das Berberin in der Wurzel gebildet werde.

Durch Behandeln der Samen von Agrostemma Githago mit Alkohol hat Schulze[1]) einen Körper ausgezogen, welchen er *Agrostemmin* nennt. Am besten ist es, schwächeren Spiritus anzuwenden und etwas Essigsäure zuzusetzen. Die Lösung wird etwas eingekocht, mit kaustischem Kalk gekocht, der dann gebildete Niederschlag mit Alkohol siedend ausgezogen, worin sich nun das Agrostemmin auflöst, welches hierauf durch wiederholte Umkrystallisirungen gereinigt wird. Das reine Agrostemmin ist gelbweiss, krystallisirt in Blättern, schmilzt beim Erhitzen, löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, und die Lösung soll alkalisch reagiren. Ungeachtet Schulze das Agrostemmin als ein neues vegetabilisches Alkali betrachtet, und ausserdem die Bereitung und Verhältnisse einiger salzartiger Verbindungen desselben anführt, so glaube ich doch, dass wir noch neue Untersuchungen abzuwarten haben, ehe wir diesen Angaben völliges Vertrauen schenken können. Daher war ich der Meinung, diesen Körper unter den in einzelnen Pflanzen vorkommenden Stoffen anführen zu müssen, aber noch nicht unter den Alkaloiden. Das Verhalten beim Kochen mit kaustischem Kali, wobei es unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt werden soll, so wie auch die Zerstörung desselben durch concentrirte Schwefelsäure u. s. w., veranlassen ausserdem den Wunsch, dass weitere Forschungen darüber angestellt werden.

Agrostemmin.

In Betracht des Umstandes, dass Amygdalin = $C^{40}H^{27}NO^{22}$ als eine gepaarte Verbindung entweder

Verhalten des Amygdalins zu Säuren.

1) Archiv der Pharm. LV, 298. LVI, 163.

von Bittermandelöl, Cyanwasserstoffsäure und Zucker, oder von Benzoyl, Cyan und Gummi angesehen werden kann, wie die folgende Uebersicht darstellt:

$$C^{40}H^{27}NO^{22} = C^{14}H^{6}O^{2} + HC^{2}N + 2C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Amygdalin — Bittermandelöl — Cyanwasserstoff — Zucker

$$C^{40}H^{27}NO^{22} = C^{14}H^{5} + C^{2}N\ 2C^{12}H^{11}O^{11}$$

Amygdalin — Benzoyl — Cyan — Gummi

welche Ansichten mit dem Verhalten des Amygdalins gegen Emulsin im Einklang stehen, so wie auch mit dem Verhalten des Zuckers gegen Säuren, hat Wöhler[1]) die Bemerkung gemacht, dass wenn man das Amygdalin mit einer sehr starken Chlorwasserstoffsäure behandelt, dasselbe sich in der Wärme gelb und dann braun färbt, und dass sich darauf ein huminartiger Körper abscheidet. Verdunstet man dann die davon abfiltrirte Flüssigkeit bei gelinder Temperatur, so kann man aus dem Rückstande mit Aether Mandelsäure ausziehen, während Huminsäure und Salmiak zurückbleiben. Geschieht dagegen das Verdunsten in einer Temperatur über + 100°, so zersetzt sich die Mandelsäure weiter, sie wird amorph und löst sich dann zwar in wenig Wasser, aber sie scheidet sich nach einem Zusatz von mehr Wasser in Gestat eines schweren gelben Oels ab, welches geruchlos ist.

In der Absicht, den Mandelsäure-Aether direct darzustellen, leitete Wöhler Chlorwasserstoffsäuregas in ein breiförmiges Gemenge von Amygdalin und Alkohol. In dem Maasse wie die Masse gesättigt und dabei erwärmt wurde, löste sich das Amygdalin auf, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. Nach

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXVI, 238.

einigen Tagen setzte sich daraus Salmiak ab, dessen Quantität sich durch einen Zusatz von Aether noch vermehrte. Die Aetherlösung liess beim Verdunsten einen braunen Syrup zurück, aus welchem sich beim Vermischen mit Wasser eine schwere Flüssigkeit absonderte, von welcher Wöhler vermuthet, dass sie Amygdalinsäure-Aether ist. Die Amygdalinsäure, welche als

$$\dot{H} + C^{40}H^{26}O^{24} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}HO^{3} + 2C^{12}H^{10}O^{10}$$

Amygdalinsäure — Bittermandelöl — Ameisensäure — Zucker

betrachtet werden kann, hat sich dadurch gebildet, dass ein Theil des Zuckers oder Gummi's nicht in Humin verändert wurde, sondern sich mit der Mandelsäure vereinigte. — Der auf diese Weise gebildete Amygdalinsäure-Aether ist hellbraun, schwerer als Wasser, löst sich bedeutend in Wasser auf, wiewohl er dabei zersetzt wird, schmeckt bitter und zusammenziehend, und er verflüchtigt sich nicht, wenigstens nicht ohne Zersetzung.

Gerding[1]) hat getrocknete Oenanthe fistulosa mit 80 procentigem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, aus der von dem Niederschläge abfiltrirten Flüssigkeit das im Ueberschuss zugesetzte Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, und die wieder filtrirte Flüssigkeit verdunstet, worauf sich ein Harz daraus absetzte, welches Gerding *Oenanthin* nennt. Dieses Harz enthält Stickstoff, löst sich in Spiritus und in Essigsäure, aber wenig in Aether. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es nicht aufgelöst und durch Salpetersäure wird es zerstört. Es besitzt einen widri- Oenanthin.

1) Journ. für pract. Chemie XLIV, 175.

gen Geschmack und einen durchdringenden narkotischen Geruch. Im Uebrigen ist es noch nicht so untersucht worden, dass man es schon für einen eigenthümlichen selbstständigen Körper erklären könnte.

Aethyl-Verbindungen. Neutrales schwefelsaures Aethyloxyd.

Wetheril[1]) hat gefunden, dass die bisher noch nicht dargestellte neutrale Verbindung von Schwefelsäure und Aethyloxyd gebildet wird, wenn man wasserfreie Schwefelsäure in der Kälte auf wasserfreien Aether oder absoluten Alkohol einwirken lässt, in welchem letzteren Fall kein Weinöl gebildet wird. Am besten wird es bereitet, wenn man wasserfreie Schwefelsäure in künstlich abgekühlten Aether einleitet. Die dabei gebildete syrupdicke Lösung wird darauf mit einem gleichen Volum Aether und der 4 fachen Volummenge Wasser geschüttelt, wobei sie sich in 2 Schichten theilt, von denen die obere das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd enthält. Die ätherartige Flüssigkeit wird darauf mit Kalkmilch geschüttelt, um schweflige Säure und einen Farbstoff daraus wegzunehmen, und der Aether abdestillirt. Dabei nimmt der Rückstand eine schwach saure Reaction an, aber nach dem Waschen mit Wasser und Wegtrocknen des grössten Theils von Wasser mit Löschpapier, und durch nachheriges Trocknen über Schwefelsäure unter einer Luftpumpe bekommt man das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd rein. Es ist nun eine ölartige Flüssigkeit, schmeckt scharf, riecht nach Pfeffermünzöl, und bewirkt auf Papier einen Fettfleck, der aber bald wieder verschwindet. Specif. Gewicht = 1,12. Im reinen Zustande ist es farblos, aber gewöhnlich hat es eine gelbe Farbe. Es kann unverändert destillirt werden, was aber in einer Atmos-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 118.

phäre von Kohlensäuregas geschehen muss, so wie auch bei einer Temperatur, welche nicht + 110 — 120° überschreitet. Chlor zersetzt es nicht in der Kälte, aber es wird davon mit grüner Farbe absorbirt, und Wasser scheidet dann das Oel ab. Schwefelwasserstoff übt in der Kälte keine Wirkung darauf aus, behandelt man es aber mit Kalium-sulfhydrat, so bildet sich Aethyl-sulfhydrat (Mercaptan). Es löst sich in rauchender Salpetersäure und Wasser schlägt es daraus wieder nieder; setzt man aber Kali zu der Lösung, so bildet sich salpetrigsaures Aethyloxyd. Behandelt man es auf dieselbe Weise mit Salzsäure und Kali, so kann man nachher ein Oel davon abdestilliren, welches schwerer als Wasser ist, und welches nach Aepfeln riecht. Bei der Analyse hat sich die Zusammensetzung desselben der dem *neutralen schwefelsauren Aethyloxyd* entsprechend herausgestellt, es wird daher mit der Formel $C^4H^5O\ddot{S}$ $= \dot{A}e\overline{\ddot{S}}$ ausgedrückt. Die Resultate der Analyse waren:

	Gefunden			Berechnet
C^4	30,69	30,51	30,74	31,17
H^5	6,31	6,33	6,27	6,49
O	—	—	—	10,39
$\ddot{S}$	51,56	51,55	51,95	51,95

Behandelt man das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd mit warmem Wasser, indem man es zuweilen damit durchschüttelt, so löst es sich allmälig darin auf, und man erhält eine saure Flüssigkeit, aus welcher Alkohol abdestillirt werden kann. Sättigt man darauf die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, so schiesst nach dem Verdunsten zuerst ein Salz daraus an, welches durch Wiederauflösen und Ausfällen mit Alkohol rein erhalten wird, und welches Wetherill

in Folge einer damit ausgeführten Analyse als methionsauren Baryt betrachtet [1]). Die Mutterlauge, woraus dieser methionsaure Baryt angeschossen ist, enthält sowohl schwefelsauren Aethyloxyd-Baryt (weinschwefelsauren Baryt) als auch ätherschwefelsauren (isäthionsauren) Baryt.

Doppelsalze von schwefelsaurem Aethyloxyd

Marchand [2]) hat einige Doppelsalze von schwefelsaurem Aethyloxyd untersucht, welche 12 Jahre lang aufbewahrt worden waren. Dabei fand er die Doppelsalze desselben von Kali, Natron, Ammoniumoxyd, Lithion, Talkerde, Kupferoxyd, Nickeloxyd und Kobaltoxyd noch unverändert. Das Strontiansalz war vollkommen zersetzt, und diese Zersetzung geht leicht vor sich, mit Entwickelung eines angenehmen Weingeruchs. Das Barytsalz zersetzt sich ziemlich leicht, so dass, wenn man eine Lösung von diesem Salze kocht, sich schwefelsaurer Baryt niederschlägt, während die Flüssigkeit sauer wird, und dass, wenn man sie nun sättigt und wieder kocht, noch mehr davon niedergeschlagen werden kann. Verdunstet man aber nun die wieder neutralisirte Lösung, so schiesst ein Barytsalz daraus an, welches zwar denselben Gehalt an Baryt enthält, wie der schwefelsaure Aethyloxyd-Baryt, welches aber doch nicht damit identisch zu seyn scheint, eine Erfahrung, welche schon früher von Gerhardt gemacht worden ist. Der schwefelsaure Aethyloxyd-Kalk erhält sich ziemlich lange Zeit, wenn man ihn gegen Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. Die Doppelsalze von Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, Uranoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd waren vollkommen zersetzt worden, und aus der da-

1) Berzelius' Jahresb. XXI, 417.
2) Journ. für pract. Chem. XLIV, 122.

von abgeschiedenen Flüssigkeit konnte kein Weinöl erhalten werden.

Wurtz[1]) giebt an, dass sich Cyanursäure-Aether bildet, wenn man schwefelsaures Aethyloxyd-Kali im Oelbade mit dem an Alkali reichsten Salze von cyanursaurem Kali destillirt. Das Product condensirt sich im Halse der Retorte zu einer krystallinischen Masse, welche durch wiederholte Umkrystallisirungen mit warmem Alkohol rein erhalten wird. Sie ist der in Rede stehende Aether, welcher prismatische glänzende Nadeln bildet, bei + 85° schmilzt, farblos ist und schwerer als Wasser. In Wasser ist er wenig löslich, aber von Alkohol und von gewöhnlichem Aether wird er leicht aufgelöst. Er kocht bei + 276° und destillirt dann unverändert über. Sein Gas wiegt 7,4 und drückt 4 Volumen aus, wonach das berechnete Gewicht = 7,37 ist. Nach diesem Gewicht des Gases, so wie auch nach den Resultaten der Analyse (von der jedoch die Zahlenwerthe nicht mitgetheilt sind) drückt Wurtz die Zusammensetzung mit der Formel $C^6N^3O^3 + 3C^4H^5O$ aus. Er glaubt, dass diese Zusammensetzung einen Beweis für die Eigenschaft der Cyanursäure (Berzelius' Cyanurensäure) liefere, dass sie 3 Atome Base sättige, und dass also Wöhler's[2]) Ansicht über die Zusammensetzung der Cyanursäure unrichtig sey. Da inzwischen diese Ansicht von Wurtz im vollkommenen Widerspruch mit dem gefundenen Gehalt an Wasserstoff in den Salzen der Cyanursäure steht, und sich ausserdem nicht gut mit dem Verhalten in Uebereinstimmung bringen lässt, dass der in Rede stehende Cyanursäure- Cyanursäure-Aether, Cyansäure-Aether.

1) Compt. rend. XXVI, 368.

2) S. den vorigen Jahresbericht, S. 34.

Aether beim Kochen mit Kali Ammoniak entwickelt, während kohlensaures Kali gebildet und Alkohol regenerirt wird, ein Verhalten, welches dagegen dem analog ist, welches beim Kochen von cyansaurem Kali stattfindet, während die Cyanursäure ohne Zersetzung mit Kali behandelt werden kann, — so scheint es mir vielmehr, als habe Wurtz hierbei eine eigenthümliche Modification von dem Cyansäure-Aether, $\dot{A}e\text{Cy}$, hervorgebracht, als dass er einen Cyanursäure-Aether in Händen gehabt hätte. Ist dieses der Fall, so würde ich vorschlagen, ihn bis auf Weiteres Beta-Cyansäure-Aether zu nennen und mit der Formel $\dot{A}e\dot{C}y\beta$ zu bezeichnen, wodurch wir den Namen Cyansäure-Aether oder Alpha-Cyansäure-Aether einer anderen Verbindung erhalten, welche ebenfalls von Wurtz beobachtet worden ist, und zu welcher wir nun übergehen wollen.

Wurtz[1]) hat nämlich gefunden, dass wenn man schwefelsaures Aethyloxyd-Kali mit cyansaurem Kali destillirt, sowohl (alpha)-cyansaures als auch (beta)-cyansaures (Wurtz's cyansaures) Aethyloxyd gebildet wird, welche dann durch Rectification von einander getrennt werden können, weil der erstere sehr flüchtig ist, aber nicht der letztere. Nach mehreren Rectificationen über Chlorcalcium ist der Alpha-Cyansäure-Aether eine dünnflüssige Flüssigkeit, welche stark das Licht bricht, einen starken Geruch besitzt und Thränen hervorruft. Er ist leichter als Wasser und hat in Gasform 2,4 specifisches Gewicht. Seine Zusammensetzung soll durch die Formel $C^6H^5NO^2 = C^4H^5O + C^2NO = \dot{A}e\dot{C}y\alpha$ ausgedrückt werden.

1) Compt. rend. XXVII, 241.

Löst man diesen Aether in warmem Ammoniak auf, so schiessen aus der Lösung beim Verdunsten Prismen an, welche nach der Formel $C^6H^8N^2O^2$ zusammengesetzt sein sollen, und welche sich demnach dadurch gebildet haben, dass 1 Atom Ammoniak mit 1 Atom von dem Cyansäure-Aether in Verbindung getreten ist. Diese Krystalle schmelzen leicht in Wasser und in Alkohol, und sie entwickeln Ammoniak, wenn man sie mit Kali kocht.

Behandelt man den Cyansäure-Aether mit Wasser, so entwickelt er Kohlensäure, und man erhält eine Krystallmasse, welche durch Auflösen in Wasser oder Alkohol gereinigt werden kann. Diese neue Verbindung ist nach der Formel $C^{10}H^{12}N^2O^2$ zusammengesetzt, und ihre Bildung wird durch folgendes Schema deutlich:

$$2C^6H^5NO^2 + 2\dot{H} = 2\ddot{C} + C^{10}H^{12}N^2O^2.$$

Trichloroxamid, Chloracetamid.

Aus der Aehnlichkeit in der Krystallform hat Gerhardt[1]) darzulegen gesucht, dass das von Malaguti entdeckte und sogenannte Chlorcarbethamid mit der Verbindung identisch ist, welche Chloracetamid genannt worden ist. Dieses Verhältniss ist schon früher von Berzelius[2]) dargestellt worden, wobei die Verbindung Trichloroxamid genannt wurde. Malaguti[3]) hat zwar eingeräumt, dass dieses der Fall sey, wenn diese Verbindung durch Sättigen des trichloroxalsauren Aethyloxyds mit flüssigem kaustischem Ammoniak bereitet werde, aber er giebt an, dass das Verhalten ein anderes sey, wenn man trocknes Ammoniakgas davon absorbiren lässt, indem dann die

1) Compt. rend. XXVII, 116.
2) Lehrbuch der Chemie. V, 673.
3) Compt. rend. XXVII, 188.

Verbindung nach der Formel $C^{10}H^{6}N^{2}Cl^{7}O^{5}$ zusammengesetzt seyn soll. Inzwischen hat Gerhardt[1]) dagegen angeführt, dass er trocknes Ammoniakgas sowohl über Trichloroxalsäure-Aether als auch über Emplecin (= Ether chlorosuccinique Malaguti) geleitet, und dass er dabei ein Product erhalten habe, welches nach dem Reinigen Trichloroxamid gewesen sei.

Emplecyansäure, Acide chlorosuccinique.

Nach einer Bestimmung des Gehalts an Silber in dem Salze, worin Malaguti's Acide chlorosuccinique (Berzelius' Emplecyansäure) den negativen Bestandtheil bildet, hat Gerhardt am angeführten Orte den Schluss ziehen zu können geglaubt, dass die Zusammensetzung der in Rede stehenden Säure nicht = $C^{6}HCl^{5}NO^{2}$ sey, welche Malaguti davon angegeben habe, sondern dass sie mit der Formel $C^{8}H^{3}Cl^{4}NO^{4}$ ausgedrückt werden müsse, weil sich dann die gleichzeitige Bildung derselben neben Trichloroxamid und Salzsäure bei der Einwirkung von Ammoniak auf Emplecin sehr leicht nach dem folgenden Schema erklären lasse:

$$C^{16}HCl^{15}O^{8} + 3NH^{5} = 3HCl + 2C^{4}H^{2}Cl^{3}NO^{2} + C^{8}H^{3}Cl^{4}NO^{4}$$

Emplecin. Trichloroxamid Emplecyansäure.

Cyanäthyl.

Franckland und Kolbe[2]) haben nach Pelouze's Methode Cyanäthyl dargestellt, und sie geben darüber an, dass das specif. Gewicht desselben = 0,7889 bei + 12,°6 ist, und dass es bei + 88° kocht. Es ist ziemlich löslich in Wasser, aber es wird grösstentheils aus dieser Lösung wieder abgeschieden, wenn man Chlornatrium oder Chlorcalcium darin auflöst. Das specifische Gewicht des Gases davon fanden sie bei zwei Versuchen = 1,9333 und

1) Compt. rend. XXVII, 238. Journ. de Pharm. XIV, 289.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 299.

1,923, während es nach der Rechnung = 1,9288 ist. Sie haben ferner die Zusammensetzungsformel dafür = C^6H^5N = AeCy durch Analyse bestätigt.

Francklaud und Kolbe[1]) haben auch den Zersetzungs-Process des Cyanäthyls durch Kalium genauer studirt. Lässt man das Cyanäthyl tropfenweise auf Kalium fallen, so wirken sie so heftig auf einander ein, dass im Anfange eine Feuer-Erscheinung dabei stattfindet. Es entwickelt sich dabei ein farbloses Gas, welches sich nicht bei — 18° condensirt, in Wasser nicht löslich ist, und einen ätherartigen Geruch besitzt. Alkohol absorbirt 1,13 seines Volums. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, und Schwefel und Jod vereinigen sich nicht damit in der Wärme. Das specifische Gewicht war = 1,076. Bei der Analyse zeigte es sich nach der Formel C^2H^5 zusammengesetzt, so dass es also *Methyl* ist, dessen Gas nach dieser Formel berechnet 1,0365 wiegen müsste.

Zersetzung des Cyanäthyls durch Kalium.

Methyl.

Werden Methylgas und Chlorgas mit einander vermischt, so wirken sie im Dunkeln nicht auf einander ein; setzt man aber das Gemenge dem Einfluss von zerstreutem Lichte aus, so verschwindet die Farbe des Chlors, aber das Gasgemenge behält dabei sein ursprüngliches Volum, und es bildet sich ausser Chlorwasserstoffsäuregas ein anderes Gas, dessen specifisches Gewicht mit dem des *Chloräthyls* = C^4H^5Cl übereinstimmt, und welches auch dieselbe Zusammensetzung hat. Es ist jedoch nicht mit dem bis jetzt bekannten Chloräthyl identisch, weil es noch bei — 18° gasförmig bleibt, und sich in seiner halben Volummenge Wasser auflöst, während das bisher bekannte

Chloräthyl.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 269.

Chloräthyl schon bei + 12° flüssig wird und bei — 18° krystallisirt, so wie sich dieses auch in seiner gleichen Volummenge Wasser auflöst. Die dargestellte Verbindung ist also eine isomerische Modification von Chloräthyl, welche bis auf Weiteres Beta-Chloräthyl genannt werden kann.

Kyanäthin-Ammoniak.

Wenn man 1 Atom Methyl von 1 Atom Cyanäthyl abzieht, so bleibt C^2H^2Cy übrig, und müssen daher wenigsten die Elemente für diese Verbindung in dem zähen gelblichen Rückstand enthalten seyn, welcher bei der Einwirkung des Kaliums auf Cyanäthyl übrig bleibt. Behandelt man diesen Rückstand mit Wasser, so zieht dasselbe Cyankalium aus, und lässt einen weissen Körper unaufgelöst zurück, welcher sich in siedendem Wasser auflöst und sich daraus beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättern wieder abscheidet. Dieser Körper hat die Charactere einer organischen Salzbasis, er ist weiss, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei ungefähr + 190° und fängt bei + 280° an zu kochen, wobei er jedoch partiell zersetzt wird. Er löst sich leicht in Alkohol, wenig in kaltem, aber ziemlich in siedendem Wasser, und die Lösung reagirt alkalisch. Mit Kalilauge kann er gekocht werden, ohne dass er sich zersetzt, und schmilzt man ihn damit, so sublimirt er sich grösstentheils unzersetzt. Er löst sich leicht in allen Säuren, und die Lösungen geben beim Verdunsten krystallisirende Salze. Setzt man kaustische oder kohlensaure Alkalien zu den Lösungen dieser Salze, so wird die Base daraus niedergeschlagen. Die Salze haben einen bitteren und widrigen Geschmack, und sie lösen sich alle in Wasser und in Alkohol. Franckland und Kolbe haben diese Base *Kyanäthin* genannt, welcher Name jedoch in *Kyanäthin-Ammoniak* ver-

ändert werden muss. Sie funden sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Aequivalente		Berechnet
C	65,6	65,6	6	18	65,5
H	9,3	9,2	5	15	9,1
N	25,5	25,5	1	3	25,4
	100,4	100,3			

welche Zusammensetzung mit der des Cyanäthyls übereinstimmt, aber in Folge der Analysen ihrer Salze hat es sich herausgestellt, das die Formel dafür nicht C^6H^5N ist, sondern $= C^{18}H^{15}N^3 = C^{18}H^{12}N^2 + Ak$.

Salpetersaures Kyanäthin-Ammoniumoxyd krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grossen farblosen Prismen. Nach dem Trocknen bei $+ 100^o$ wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{18}	47,5	47,4
H^{16}	7,0	7,0
N^4	24,6	24,5
O^6	—	21,1,

welche Resultate der Formel $C^{18}H^{12}N^2\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$ entsprechen.

Kyanäthin-Ammonium-Platinchlorid, $C^{18}H^{12}N^2AmCl + PtCl^2$, wird als ein gelbrother Niederschlag erhalten, wenn man concentrirte Lösungen der darin eintretenden Salze vermischt. In Alkohol und in einem Gemisch von Alkohol und Aether löst es sich ziemlich auf, aber schwieriger in Wasser und es schiesst daraus in grossen rubinrothen Octaedern an. Die Lösung dieses Salzes in Alkohol wird durch Kochen zersetzt, indem sich Ammonium-Platinchlorid daraus abscheidet. Das bei $+ 100^o$ getrocknete Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{18}	29,1	29,1
H^{16}	4,4	4,3
N^{3}	—	11,4
Cl^{3}	—	18,7
Pt	26,2	26,5.

Die Salze dieser Base mit Schwefelsäure und Salzsäure sind leicht löslich in Wasser, aber sie krystallisiren nicht. Das essigsaure Salz verliert beim Verdunsten, selbst unter einer Luftpumpe, die Essigsäure in so weit, dass es basisch wird. Das oxalsaure Salz krystallisirt in Prismen. Das oxalchlorid-dithionsaure Salz ist ebenfalls krystallisirbar.

Franckland und Kolbe versuchten, das Kyanäthin auch noch auf andere Weise, als die angegebene, darsustellen, aber vergebens. Es bildet sich selbst nicht einmal, wenn man die angegebene Bereitungsweise so wenig abändert, dass man das Kalium zu dem Cyanäthyl setzt, anstatt dass man das letztere auf das erstere tropft. Es wird auch nicht gebildet, wenn man das Cyanäthyl in einem verschlossenen Gefässe bis zu + 240° erhitzt, indem es dabei unverändert bleibt. Die Quantität des Kyanäthins, welche sich nach der angeführten Methode bildet, beträgt nur einige Procente von dem angewandten Cyanäthyl.

Aethylunterschwefelsäure, Aethyldithionsäure. Muspratt[1]) hat gefunden, dass Aethylrhodanür (Schwefelcyanäthyl) durch Behandeln mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure verändert wird. Es bilden sich dabei salpetrige Säure, Stickoxyd, Kohlensäure und auch Schwefelsäure, wenn die Salpetersäure stark ist. Ist die Salpetersäure dagegen

1) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 45. — Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 251.

schwach, so wird fast keine Schwefelsäure gebildet. Giesst man die bei der wechselseitigen Einwirkung dieser Körper überdestillirende Flüssigkeit einige Male in die Retorte zurück, so erhält man zuletzt ein Destillat, welches, nachdem man davon die Salpetersäure im Wasserbade weggedunstet hat, ein im Ansehen der Schwefelsäure ähnliches Oel ist, welches einen unangenehmen Lauchgeruch besitzt. Dieses Oel enthält nun *Aethyl-Unterschwefelsäure* (= *Aethyl-Dithionsäure*). Sättigt man es mit kohlensaurem Baryt, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, und wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet und die Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, so schiesst daraus das reine äthyl-unterschwefelsaure Salz an. Um die Säure daraus zu erhalten, fällt man daraus den Baryt mit Schwefelsäure, sättigt die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd, zersetzt das erhaltene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff und verdunstet die abfiltrirte Lösung, wobei sie nun die Säure liefert. — Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Rhodanäthyl wird durch folgendes Schema erklärt:

$$C^6H^5S^2 + 5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} = C^4H^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}} + 2\ddot{N} + 4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 2\ddot{C}$$

Rhodanäthyl.

Diese Säure verträgt eine hohe Temperatur, ohne dass sie sich zersetzt. Sie schmeckt unangenehm sauer, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, und bildet mit allen Basen lösliche Salze. Schmilzt man sie mit Kalihydrat und vermischt man darauf die Masse mit Schwefelsäure oder Salzsäure, so entwickelt sie reichlich schweflige Säure.

Aethyl-dithionsaure Baryterde, $\dot{Ba}\,Ae\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}} + \dot{\bar{H}}$, krystallisirt aus einer durch langsames Verdunsten concentrirten Lösung in rhombischen Prismen. Sie löst

sich leicht in Spiritus und Aether, aber nicht in absolutem Alkohol. Sie verliert bei + 100° ihr Wasseratom, und sie zeigte sich dann bei der Analyse zusammengesetzt aus

	Gefunden		Berechnet
C^4	13,76	13,16	13,52
H^5	3,21	3,05	2,81
S^2	17,99	17,56	18,01
O^5	22,35	22,97	22,54
$\dot{B}a$	42,69	43,26	43,13.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{P}b\,Ae\,\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}$, krystallisirt in farblosen Tafeln, und löst sich sehr leicht sowohl in Wasser als auch in Alkohol. Es ist auf den Gehalt an Bleioxyd und an Wasser analysirt worden.

Das *Kupferoxydsalz* ist wegen seiner Leichtlöslichkeit nur schwierig krystallisirt darzustellen. Das einige Tage lang über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde bei der Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupferoxyd der Formel $\dot{C}u\,Ae\,\ddot{\ddot{S}} + 5\dot{H}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden.

Muspratt hat ferner gefunden, dass sich die Aethyl-Dithionsäure auch bildet, wenn man Rhodanäthyl mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt.

Leitet man Chlor durch Rhodanäthyl, so wird dieses erst durch eine anhaltende Einwirkung zersetzt, wobei Chlorcyan und ein schweres in Wasser lösliches, gelbes Oel gebildet werden.

Durch eine Lösung von Kali in Alkohol wird das Rhodanäthyl allmälig zersezt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei blutroth und nimmt einen eigenthümlichen Geruch an; aber Ammoniak entwickelt sich dabei nicht.

Sulfäthyl-Schwefelsäure. Muspratt hat auch das Kupfersalz von der von Löwig und Weidmann zuerst beobachteten Säure analysirt, welche durch Einwirkung von Salpetersäure

auf Aethylsulfhydrat (Mercaptan) und auf Aethylbisulfuret gebildet wird, und welche von Berzelius *Sulfäthyl-Schwefelsäure* genannt worden ist. Nach der Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff zeigte sich das bei + 100° getrocknete Salz der Formel $\dot{Cu}C^4H^5S^2O^4 + \dot{H}$ entsprechend zusammengesetzt.

Gerhardt [1]) hat die Formeln tabellarisch zusammengestellt, welche nach seiner Ansicht die Metamorphosen-Producte auf eine richtige Weise ausdrücken, die durch Einwirkung von Chlor auf Aetherarten hervorgebracht werden. Für mehrere der dabei in Formeln dargestellte Verbindungen hat er andere Vereinigungs-Verhältnisse der Elemente, so wie auch andere wechselseitige Atomverhältnisse darin vorschlagen zu müssen geglaubt, als welche wir bis jetzt als die richtigen betrachtet haben. Die von ihm auf diese Weise in Betrachtung gezogenen Verbindungen sind diejenigen, welche er Ether chloroformique, perchloracetique, Chlorocarbonique, chloroxalique und chlorosuccinique genannt hat, so wie auch die Derivate, welche daraus durch Wärme, Kali und Ammoniak gebildet werden. Zusammensetzung der Chloräther-arten.

Thomson [2]) wendet die Eigenschaft des Alkohols, dass er bei der Einwirkung der Chromsäure Aldehyd bildet, unter Reduction der Chromsäure zu grünen Chromoxyd, an, um geringe Quantitäten von Alkohol zu entdecken. Ist die alkoholhaltige Flüssigkeit gefärbt oder zusammengesetzt, so ist es am besten, $\frac{1}{8}$ davon abzudestilliren. Enthält sie eine Säure, so muss diese vorher durch Alkali neutralisirt werden. An- Reagens auf Alkohol.

1) Journ. de Pharm. XIV, 229.
2) Buchn. Repert. XLIX, 63.

statt der Chromsäure kann man auch saures chromsaures Kali anwenden, wenn ein wenig Schwefelsäure zugesetzt wird. Auf diese Weise hat er den Geruch nach Aldehyd bemerkt, selbst wenn 1 Unze Wasser nur mit einem einzigen Tropfen Alkohol versetzt worden war.

Methylverbindungen. Spirsaures Methyloxyd.

Cahours[1]) hat einige Resultate mitgetheilt, zu welchen er bei der Behandlung von spirsaurem Methyloxyd mit rauchender Salpetersäure und mit Salpeter-Schwefelsäure gekommen ist, und worüber sich schon Einiges im vorigen Jahresberichte, S. 363, mitgetheilt findet. Aber da die ausführliche Abhandlung erst in dem folgenden Jahre publicirt worden ist, so werde ich in dem auf diesen folgenden Jahresberichte einen vollständigen Bericht darüber erstatten.

res (Cyansaures) Methyloxyd.

Wurtz[2]) bereitet cyanursaures Methyloxyd durch Destillation von cyanursaurem und cyansaurem Kali mit schwefelsaurem Methyloxyd-Kali. Durch mehrere Umkrystallisirungen mit Alkohol wird die Methyloxyd-Verbindung in kleinen, farblosen, prismatischen Krystallen erhalten, welche bei + 140° schmelzen und sich bei + 295° verflüchtigen. Das specif. Gewicht des Gases fand Wurtz = 5,98, was gut mit dem berechneten = 5,94 übereinstimmt. Gleichwie im Vorhergehenden, S. 471, für die Aethyloxyd-Verbindung angeführt worden ist, so ist er auch hier der Ansicht, dass die Zusammensetzung mit der Formel $C^6N^3O^3 + 3C^2H^3O$ ausgedrückt werde, und dass also die Cyanursäure eine Säure sey, welche 3 Atome Basis sättigt. Ich für mein Theil glaube, dass er hier nur eine isomerische Modification von cyansaurem Methyl-

1) Compt. rend. XXVII, 485.
2) Das. XXVI, 368.

oxyd, $\dot{Me}Cy$, dargestellt hat, welche ich, um sie von der anderen und von ihm benannten zu unterscheiden, beta-cyansaures Methyloxyd nennen will.

Späterhin hat Wurtz [1]) angegeben, dass bei der vorhin angeführten Destillation sowohl beta-cyansaures (cyanursaures), als auch alpha-cyansaures (cyansaures nach Wurtz) Methyloxyd erhalten wird, welches letztere, da es sehr flüchtig ist, durch Destillation von dem ersteren getrennt werden kann. Das alpha-cyansaure Methyloxyd, welches nach der Formel $C^4H^5NO^2 = C^2NO + C^2H^3O$ zusammengesetzt ist, vereinigt sich beim Auflösen in Ammoniak mit einem Atom NH^3, und bildet damit eine krystallisirende Verbindung $= C^4H^6N^2O^2$, und beim Behandeln mit Wasser entwickelt es Kohlensäure unter Bildung eines Körpers $= C^6H^8N^2O^2$ nach folgendem Schema:

$$2C^4H^5NO^2 + 2\dot{H} = 2\ddot{C} + C^6H^8N^2O^2,$$

und dieser Körper ist wiederum dieselbe Verbindung, welche wir im Vorhergehenden, S. 473, als das Product der Behandlung von alpha-cyansaurem Aethyloxyd mit Ammoniak kennen gelernt haben. In Bezug darauf, dass der Harnstoff $= C^2H^4N^2O^2$ ist; dass die mit Ammoniak aus cyansaurem Methyloxyd hervorgebrachte Verbindung $= C^4H^6N^2O^2$ ist, und dass die mit Ammoniak aus cyansaurem Aethyloxyd gebildete Verbindung von $C^6H^8N^2O^2$ ausgemacht wird, welche 3 Verbindungen sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass die folgende immer 1 Atom C^2H^2 mehr enthält, als die vorhergehende, stellt Wurtz einige Betrachtungen an, über welche ich jedoch hier keinen genaueren Bericht erstatten zu müssen glaube.

---

1) Compt. rend. XXVII, 241.

Cyanmethyl

Franckland und **Kolbe**[1]) geben an, dass bei der Bereitung von Cyanmethyl durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd-Kali mit Cyankalium das Destillat sowohl kohlensaures Ammoniak als auch Cyanammonium enthält, und dass sich der grössere Theil des Cyanmethyls in dem bei der Destillation übergegangenen Wasser aufgelöst befindet, dass es sich aber aus dieser als eine braune Masse abscheidet, wenn man geschmolzenes Chlorcalcium darin auflöst. Wird die braune Masse dann erwärmt, so destillirt das Cyanmethyl als eine klare Flüssigkeit davon ab. Es hat nun einen durchdringenden betäubenden Geruch, ähnlich dem von faulen Fischen. Bei der Aufbewahrung färbt es sich allmälig braun.

Methyl-Dithionsäure. Methyl-Unterschwefelsäure.

Durch eine ähnliche Behandlung des Methylrhodanürs mit Salpetersäure, wie S. 478 für das Aethylrhodanürs angeführt worden ist, hat **Muspratt**[2]) eine Säure und mit dieser Salze von Baryt und anderen Basen dargestellt, welche *Methyl-Dithionsäure* (*Methyl-Unterschwefelsäure* nach **Muspratt**) ist, oder dieselbe Säure, welche **Kolbe**[3]) erhielt, als er das Kalisalz von der Oxalchlorid-Dithionsäure in Berührung mit Zink einen elektrischem Strom aussetzte.

Methyl-Dithionsaure Baryterde, $\dot{B}aMe\dddot{S} + \dot{H}$, löst sich leicht in Wasser, und wird daraus durch Alkohol wieder abgeschieden. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde dieses Salz zusammengesetzt gefunden aus:

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 297.
2) Das. LXV. 259. — Chem. Soc. Quat. Journ. I, 52.
3) Berzelius' Jahresbericht XXVI, 89.

	Gefunden	Berechnet
C^2	7,23	7,34
H^5	1,58	1,24
S^2	19,80	19,56
O^5	24,65	25,04
$\dot{B}a$	46,74	46,82.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{P}bMe\ddot{\bar{S}} + \dot{H}$, krystallisirt aus seiner Lösung in Wasser in rhombischen Prismen, und es verliert bei + 100° sein Krystallwasser.

Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Lösung, und es ist äusserst leicht auflöslich. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ist es = $\dot{C}uMe\ddot{\bar{S}} + 5\dot{H}$.

Durch Behandlung von Methylbisulfuret mit Salpetersäure hat Muspratt eine der Sulfäthyl-Schwefelsäure entsprechende *Sulfmethyl-Schwefelsäure* dargestellt, deren Bleioxydsalz in rhombischen Prismen krystallisirt. Bei der Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes wurden folgende Resultate erhalten: Sulfmethyl-Schwefelsäure.

	Gefunden	Berechnet
C^2	5,87	6,01
H^4	2,01	2,00
S^2	—	16,11
O^5	—	20,03
$\dot{P}b$	54,33	55,85,

welche der Formel $\dot{P}bC^2H^5S^2O^4 + \dot{H}$ entsprechen.

Hoffmann[2]) bereitet salpetersaures Amyloxyd auf die Weise, dass er 30 Grammen concentrirter Salpetersäure mit 10 Grammen Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke[3]) vermischt, dann 10 Grammen Salpetersaures Amyloxyd.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 374.

2) Besser wäre es gewesen, wenn er das specif. Gewicht angegeben hätte.

salpetersauren Harnstoff zufügt und nun erst 40 Grammen Amyl-Alkohol hinzusetzt und die Mischung gelinde erhitzt. Nach beendigter Destillation hat man 2 Schichten in der Vorlage. Man setzt Wasser zu, schüttelt gut durch, hebt die obere Schicht mit einer Pipette ab und rectificirt diese. Im Anfange ist der Siedpunkt + 110°, aber er steigt dann bald auf + 148° und wird nun stationär, worauf man das Uebergehende für sich auffängt. Man erhält dabei eine farblose ölartige, widrig und nach Wanzen riechende Flüssigkeit, welche süsslich und brennend, aber höchst unangenehm schmeckt. Sie löst sich in Alkohol und in Aether, und wird aus dem ersteren durch Wasser wieder abgeschieden. Sie verbrennt mit einer grünlichen Flamme. Ihr specif. Gewicht ist bei + 10° = 0,994. Das specif. Gewicht des Gases davon konnte nicht bestimmt werden, weil sich dieser Körper beim Erhitzen etwas zersetzt, was zuweilen mit Explosion stattfindet. Bei der Analyse wurde das salpetersaure Amyloxyd zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{10}	45,7	45,6	45,1
H^{11}	8,7	8,7	8,3
N	11,3	11,2	10,5
O^{6}	34,3	34,5	36,1,

welche Resultate der Formel $C^{10}H^{11}O\ddot{N}$ entsprechen.

O. Henry [1]) hat einige Amylverbindungen dargestellt.

Amylbisulfuret. *Amylbisulfuret* wird durch Destillation gleicher Volumen der concentrirten Lösungen von krystallisirtem schwefelsauren Amyloxyd-Kali und Kaliumbi-

1) Journ. de Pharm. XIV, 247.

sulfuret erhalten. Es geht dabei Wasser und eine gelbliche, ölähnliche Flüssigkeit über, welche leichter als Wasser ist und einen durchdringenden Geruch besitzt. Bei der Rectification geht zuerst Schwefelamyl bei + 216° — 240° über, und darauf folgt zwischen + 240° und 266° das Amylbisulfuret, dessen specif. Gewicht = 0,918 bei 18 — 20° ist, und dessen Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^{11}S^{2}$ entspricht.

Amylrhodanür (Schwefelcyanamyl) bildet sich, wenn man concentrirte Lösungen von krystallisirtem schwefelsauren Amyloxyd-Kali und von Rhodankalium zu gleichen Volumen destillirt. Dabei gehen Wasser und eine ölartige Flüssigkeit über, welche letztere eine gelbe Farbe hat, leichter als Wasser ist und einen durchdringenden Lauchgeruch hat. Wird das Product einige Male über geschmolzenes Chlorcalcium rectificirt, so erhält man eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, deren Siedepunkt, welcher anfangs + 170° ist, allmälig auf + 260° steigt. Was zwischen + 195 und + 210° übergeht, beträgt den grössten Theil, und besteht nach den damit angestellten Analysen auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff aus $C^{10}H^{11}C^{2}NS^{2}$. Das zwischen + 210° und 240° erhaltene Destillations-Product zeigte bei + 20° ein specif. Gewicht von 0,905. Amylrhodanür.

Franckland und Kolbe [1]) haben Amylcyanür dargestellt, indem sie schwefelsaures Amyloxyd-Kali mit Cyankalium der Destillation unterwarfen. Nachdem das Destillat einige Male mit Wasser geschüttelt worden ist, wird es über Chlorcalcium rectificirt. Es ist dann ein dünnflüssiges Liquidum von 0,8061 specif. Amylcyanür.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 302.

Gewicht bei + 20°. Das Amylcyanür hat einen eigenthümlichen, etwas unangenehmen Geruch, und es löst sich etwas in Wasser auf. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst. Es kocht bei + 146°. Das specif. Gewicht des Gases wurde = 3,333 gefunden, was mit dem berechneten = 3,351 mehr übereinstimmt. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{12}	74,37	74,34
H^{11}	11,67	11,34
N	—	14,32,

welche Resultate mit der Formel AmyCy übereinstimmen.

Aldehyd. Metamorphosen-Producte davon.

Weidenbusch[1]) hat gewisse von den Producten studirt, die durch Einwirkung von Alkalien und Säuren auf Aldehyd gebildet werden. Aus Liebig's Untersuchungen ist es bekannt, dass sich bei der Einwirkung von *Kali* auf Aldehyd die Flüssigkeit gelb färbt und ein Harz abscheidet, während sie einen erstickenden Geruch annimmt. Weidenbusch hat vergebens versucht, dieses Harz rein darzustellen. Der Geruch rührt von einem flüchtigen Oel her, welches isolirt werden kann, welches sich aber in der Luft so rasch verändert und in ein gelbes, dickflüssiges und Zimmet ähnlich riechendes, aber von dem eigentlichen Aldehydharz verschiedenes Harz übergeht, welches sich in Alkohol, Aether und etwas auch in Wasser auflöst, und von dem das primitive Aldehydharz nicht befreit werden kann. Das Aldehydharz ist nach anhaltendem Kochen mit Wasser, wodurch es von dem flüchtigen Oele befreit wird, ein oran-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 152.

gegelbes Pulver, welches durch Trocknen bei + 100° heller wird, und welches von Alkohol und Aether, so wie auch von Wasser, aber nicht von Alkalien aufgelöst wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es theilweise auf, und was sich aufgelöst hat, wird durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen. Leitet man Chlor in die Lösung desselben in Alkohol, so verliert es seine Farbe, und Wasser schlägt dann ein weisses, aber kein Chlor enthaltendes Pulver daraus nieder. Ein soweit, wie möglich gereinigtes Harz zeigt sich auf folgende Weise zusammengesetzt:

C	76,40
H	7,97
O	21,63.

Ausser dem Aldehydharz werden bei der Einwirkung von Kali auf Aldehyd gleichzeitig auch Essigsäure, Ameisensäure und wahrscheinlich auch Aldehydsäure (= acetylige Säure) gebildet.

Setzt man eine noch so geringe Quantität von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu einem mit seinem halben Volum Wasser verdünnten Aldehyd, so scheiden sich kleine nadelförmige Krystalle von Metaaldehyd ab, während die darüber stehende Flüssigkeit ihren Aldehyd-Geruch verliert, so wie auch die Eigenschaft, mit Wasser vermischt werden zu können. Wird die über den Krystallen stehende Flüssigkeit abgegossen, und schüttelt man sie mit Wasser, um nach eingemengten Aldehyd daraus wegzunehmen, so erhält man durch Rectification derselben über Chlorcalcium, wenn man das zuerst Uebergehende als noch Aldehyd-haltig abnimmt, am Ende der Operation ein reines Product, welches zusammengesetz' gefunden wurde aus:

	Gefunden		Berechnet
C^4	54,15	54,35	54,55
H^4	9,13	9,11	9,09
O^2	36,72	36,54	36,36

Das specif. Gewicht des Gases von diesem Körper wurde = 4,583 gefunden. Diesemnach scheint es, als wäre er identisch mit dem von Fehling [1]) entdeckten Körper. Inzwischen unterscheidet er sich doch durch gewisse Verhältnisse davon. Er ist farblos, dünnflüssig, riecht aromatisch und schmeckt brennend. Löst sich in Alkohol und Aether, sowie auch etwas in Wasser. Kocht bei + 125° und destillirt unverändert über. Sowohl für sich als auch unter Mitwirkung von Wasser verwandelt er sich leicht in eine Säure, wobei zuweilen Krystalle gebildet werden. Durch Kali verändert er sich nicht. Erwärmt man ihn mit ein wenig Schwefelsäure oder Salpetersäure, so verwandelt er sich von Neuem in Aldehyd, woraus also zu folgen scheint, dass der Einfluss, welchen Säuren sowohl bei der Bildung als auch bei der Wiederbildung ausüben, nur ein katalytischer zu seyn scheint. — Die Säure, worin er sich beim Zutritt der Luft verwandelt, ist nicht genauer studirt worden. Aber sie bildet mit Baryt ein leicht lösliches, krystallisirendes Salz, reducirt Silbersalze, und gibt mit Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen weisse Niederschläge, von denen der erstere beim Erhitzen reducirt wird.

Leitet man *Schwefelwasserstoff* in mit Wasser verdünnten Aldehyd, so setzt sich in diesem, wenn er damit gesättigt worden ist, ein dickflüssiges, klares Oel zu Boden, welches, nachdem es in einem luft-

1) Berzelius' Jahresbericht XVIII, 564.

leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet worden ist (Chlorcalcium bringt damit eine Zersetzung hervor), einen angenehmen Geruch besitzt, sich wenig in Wasser löst, aber leicht in Alkohol und in Aether, und welches mit fetten und flüchtigen Oelen vermischt werden kann. Es kocht bei + 180°, aber der Siedepunkt steigt dann fortwährend, während sich das Oel braun färbt, und zuletzt bleibt eine braune schmierige Masse zurück, welche beim Erkalten zu einer Masse krystallisirt. Sein specif. Gewicht = 1,134. Versetzt man es mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sein ganzer Gehalt an Schwefel Schwefelsilber. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{12}	36,37	36,14	36,54
H^{13}	6,67	6,70	6,59
S^{7}	56,43	56,74	56,35,

welche Resultate der Formel $C^{12}H^{13}S^{7} = 3C^{4}H^{4}S^{2} + HS$ entsprechen.

Setzt man einen Tropfen Schwefelsäure hinzu, oder leitet man Chlorwasserstoffsäuregas hinein, so verwandelt sich dieser Körper sogleich und unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in eine Krystallmasse. Diese Krystalle lösen sich in mehr Schwefelsäure auf und werden durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen. Versetzt man sie mit salpetersaurem Silberoxyd, so geht nicht sein ganzer Gehalt an Silber in Schwefelsilber über, sondern er bildet damit eine eigenthümliche Verbindung. Dieser Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus: Acetyl-Mercaptan.

	Gefunden		Berechnet
C^{4}	39,44	39,64	40,00
H^{4}	7,10	6,87	6,67
S^{2}	53,05	53,40	53,33

welche Resultate mit der Formel $C^{12}H^{15}S^{7}$ — HS = $C^{12}H^{12}S^{6}$ = $3C^{4}H^{4}S^{2}$ übereinstimmen, in Folge dessen er deutlich zu dem Aldehyd in demselben Verhältnisse steht, wie Mercaptan (Aethylsulfhydrat) zum Alkohol, und Weidenbusch schlägt daher den nicht passenden Namen *Acetyl-Mercaptan* vor. Er krystallisirt in blendenden, weissen, glänzenden Nadeln, welche einen unangenehmen Lauchgeruch besitzen, und welche bei + 45° anfangen, sich zu schneeflockenähnlichen Massen zu sublimiren. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff wird das Oel $C^{12}H^{13}O^{7}$ daraus wieder gebildet. Die Krystalle lösen sich in Alkohol und Aether, so wie auch etwas in Wasser, und sie verflüchtigen sich beim Erhitzen. Diese Schwefelverbindung wird auch gebildet, wenn man das vorhin erwähnte Oel = $C^{12}H^{18}S^{7}$ erwärmt, wenn man die Lösung des Oels in Wasser der Luft aussetzt, und wenn man das Oel über Schwefelsäure unter einer Glocke stehen lässt.

Leitet man Ammoniakgas in das Oel $C^{12}H^{18}S^{7}$ so bildet sich Thialdin, wie folgendes Schema darstellt:

$$C^{12}H^{18}S^{7} - 3HS + NH^{3} = C^{12}H^{10}S^{4}NH^{3},$$

und die Richtigkeit dieses Verhaltens hat Weidenbusch durch die Analyse des daraus gebildeten Thialdin-Chlorammonium bestätigt, welches Salz dadurch bereitet wird, dass man Chlorwasserstoffsäuregas in die durch Ammoniak umgesetzte Lösung des Oels in Aether einleitet.

Das Acetyl-Mercaptan verändert sich nicht durch Ammoniak und Kali. Von Salpetersäure wird es verändert. Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu seiner Lösung in Alkohol, so erhält man einen dicken weissen Niederschlag, welcher bald darauf seine Farbe

verändert, und welcher Schwefelsilber beim Erhitzen abscheidet, während in dem Alkohol eine Silberverbindung aufgelöst bleibt, die sich beim Erkalten in glänzenden Blättern daraus absetzt, und welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{12}	13,49	13,52	13,84
H^{12}	2,45	2,77	2,31
S^{6}	18,46	18,53	18,46
$\dot{A}g$	44,77	44,59	44,63
$\ddot{N}$	20,80	20,86	20,76,

wonach sie Weidenbusch mit der Formel $3C^4H^4S^2 + 2Ag\ddot{N}$ repräsentirt. Im Lichte färbt sie sich dunkel, und beim Erhitzen entwickelt sie salpetrige Säure, während sie sich schwärzt. Beim Erhitzen mit Alkalien in einer Retorte giebt sie Acetyl-Mercaptan. Sie löst sich in siedendem absolutem Alkohol in um so grösserer Menge, je Wasser-haltiger derselbe ist.

Unterschied zwischen Aldehyden und Acetonen.

Indem Chancel[1]) den Aldehyd für eine neutrale Verbindung erklärt, welche sich von der ihr entsprechenden Säure nur dadurch unterscheidet, dass sie 2 Atome Sauerstoff weniger, wie diese enthält, woraus wiederum folgt, dass ein Aldehyd durch eine einfache Aufnahme von Sauerstoff die Säure wieder bilden kann, giebt er den Begriff von Aceton dahin, dass ein solcher Körper, wenn $C^nH^nO^4$ die Formel für eine wasserhaltige Säure ist, nach der Formel $C^nH^nO^2 + C^{n-2}H^{n-2}$ zusammengesetzt betrachtet werden muss, und dass er also als eine Verbindung von dem Aldehyd einer gewissen Reihe und einer

1) Journ. de Pharm. XIII, 468.

vorhergehenden Reihe von Kohlenwasserstoffen anzusehen ist.

Als Beispiele hierüber mögen angeführt werden:

$C^4H^4 + O^4$ Essigsäure; $C^4H^4 + 2O$ Essigsäure-Aldehyd; $C^6H^6H^2$ Aceton $= \begin{cases} C^4H^4 \\ C^2H^2 \end{cases} + O^2$

$C^6H^6 + O^4$ Metaceton-säure; $C^6H^6 + O^2$ Metaceton-säure-Aldehyd; $C^{10}H^{10} + O^2 = \begin{cases} C^6H^6 \\ C^4H^4 \end{cases} + O^2$

$C^8H^8 + O^4$ Buttersäure; $C^8H^8 + O^2$ Buttersäure-Aldehyd; $C^{14}H^{14} + O^2$ Butyron $= \begin{cases} C^8H^8 \\ C^6H^6 \end{cases} + O^2$

$C^{10}H^{10} + O^4$ Valeriansäure; $C^{10}H^{10} + O^2$ Valeriansäure-Aldehyd; $C^{18}H^{18} + O^2 = \begin{cases} C^{10}H^{10} \\ C^8H^8 \end{cases} + O^2$

Der Unterschied zwischen Aldehyden und Acetonen würde nach dieser Ansicht darin bestehen, dass die letzteren von mit Kohlenwasserstoffen gepaarten Aldehyden ausgemacht würden.

Aufbewahrung von Holz.

Nach Hutin und Boutigny [1]) besteht ein wirksames Conservationsmittel für Holz darin, dass man die Enden desselben in Kohlenwasserstoffe eintaucht, z. B. in das Oel, welches durch Destillation einer Schieferart erhalten wird. Das Oel wird dann angezündet, und nach dem Verlöschen der Flamme werden die Enden des Holzes 1—2 Zoll tief in ein Gemenge von Pech, Theer und Gummilack eingetaucht, und die ganze Oberfläche des Holzes mit Theer überstrichen.

Producte der trocknen Destillation. Bernstein.

Bley und Diesel [2]) haben Versuche ausgeführt,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 381.
2) Archiv der Pharm. LV, 71.

um die grösste Menge von Bernsteinsäure aus Bernstein zu gewinnen. Sie vermischten 2 Unzen concentrirter Salzsäure und 2 Unzen Wasser, durchfeuchteten damit 32 Unzen Bernstein und erhitzten das Gemenge in einer Retorte. In dem Halse der Retorte bekamen sie ausser Bernsteinsäure einen gelben wachsartigen Körper, während Bernsteinöl überdestillirte, und ein kohleartiger Körper in der Retorte zurückblieb. Das Oel betrug 21 und die Bernsteinsäure 1½ Unze.

Der wachsartige Körper wurde von Bernsteinsäure auf die Weise gereinigt, dass sie ihn mit warmem Wasser behandelten, dann in warmem absolutem Alkohol auflösten, woraus er sich in glänzenden Blättern wieder absetzte. So gereinigt war er leichter als Wasser, weich, durchscheinend, geschmack- und geruchlos, schmolz bei + 85 — 86° und kochte bei + 300°. Er war in Wasser unlöslich, aber leicht auflöslich in Spiritus, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Er verbrannte mit sehr leuchtender Flamme, und wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C	86,068	86,178	85,872
H	13,647	13,735	14,128,

welches Resultat mit dem nach der Formel CH berechneten übereinstimmt. Nach diesen und seinen übrigen Eigenschaften hat dieser Körper viele Aehnlichkeit mit dem Ozokerit herausgestellt, welcher von Malaguti untersucht worden ist.

Destillation des Bienenwachses.

In einer vorläufig mitgetheilten kurzen Abhandlung über die Destillations-Producte von Bienenwachs hat Poleck[1]) angegeben, dass der in Wasser lös-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 174.

liche Theil von dem, was übergeht, ein Gemisch von Essigsäure und Metacetonsäure ist, und dass der davon in Wasser unlösliche Theil ebenfalls ein Gemenge ist, vermuthlich von Palmitinsäure und Margarinsäure. Inzwischen sind die angeführten Säuren noch nicht so dargestellt worden, dass man ihnen ein grösseres Vertrauen schenken könnte. Die im Vorhergehenden, S. 365, angeführten Untersuchungen von Brodie veranlassen den Wunsch, hierüber genauere Bestimmungen zu erhalten.

Chinon. Städeler[1]) hat die Analyse des Chinons wiederholt, und er hat dabei die Angabe von Laurent[2]) bestätigt gefunden, dass die Formel für dasselbe nicht $C^{25}H^{8}O^{8}$, sondern = $C^{24}H^{8}O^{8}$ ist. Mit dieser Formel stimmen auch die Metamorphosen-Producte besser überein, welche Wöhler[3]) von diesem Körper studirt hat.

Oenanthol. Oenanthal. Tilley[4]) hat einige Resultate einer angefangenen Untersuchung über die Metamorphosen-Producte des Oenanthols (Oenanthal nach Berzelius) mitgetheilt. Das Oenanthol wird nach ihm am besten auf die Weise dargestellt, dass man das Oel mit Wasser destillirt, welches bei der Destillation des Ricinusöls übergeht, das mit dem Wasser Ueberdestillirte bis zu + 100° erwärmt und Kohlensäuregas dadurch leitet, um daraus Acrolein auszutreiben, worauf man es bis zu + 155° erhitzt, um das Oenanthol überzudestilliren, indem man aber nur $\frac{2}{3}$ davon abdestillirt. Durch Chlorcalcium wird dann das überdestillirte Oenanthol von Wasser befreit. Die Zusammen-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 349.
2) Compt. rend. XXI, 1317.
3) Berzelius' Jahresb. XXV, 827.
4) Phil. Mag. XXXIII, 81.

setzung desselben = $C^{14}H^{14}O^{2}$ wurde durch eine damit ausgeführte Analyse bestätigt. Beim anhaltenden Kochen wird es zersetzt, indem es eine braune Farbe und eine saure Reaction annimmt, während der Siedepunkt allmälig höher steigt.

Nitracrol.

Wird das *Oenanthal mit Salpetersäure der Destillation* unterworfen, so wirken sie heftig auf einander ein, während Oenanthylsäure (Aboleinsäure nach Berzelius), Capronsäure und *Nitracrol* in die Vorlage überdestilliren. In der Retorte findet man nach beendigter Reaction ebenfalls Oenanthylsäure, Capronsäure und auch Oxalsäure.

Dieses *Nitracrol* ist derselbe Körper, welchen Redtenbacher[1]) bei der Behandlung von Choloidinsäure mit Salpetersäure entdeckte, und welcher bei der Behandlung mit siedendem Wasser unter Entwickelung von salpetriger Säure in Cholacrol übergeht, so wie er sich auch durch Kali in Nitrocholsäure und Cholacrol umsetzt.

Die Oenanthylsäure und Capronsäure wurden in ihren Salzen mit Baryt analysirt.

Lässt man Oenanthal auf schmelzendes kaustisches Kalihydrat fallen, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas oenanthylsaures Kali. Behandelt man es dagegen mit 5 — 6 Theilen Kalilauge, und erwärmt man das Gemische nach einiger Zeit in einem verschlossenen Gefässe bis zu + 120°, so kann man nach 24 Stunden oenanthylsaures Kali daraus mit Wasser ausziehen, während ein Oel ungelöst bleibt, welches Tilley *Oenanthylwasserstoff* nennt, und welches durch Destillation mit Wasser gereinigt werden kann, wiewohl es sich da-

Oenanthylwasserstoff.

1) Berzelius' Jahresb. XXVI, 848.

bei äusserst langsam verflüchtigt. Dieser Oenanthylwasserstoff ist farblos, flüssig, riecht nach Citronen, und kocht bei + 220°, wobei er sich aber etwas zersetzt, sich färbt und seinen Geruch verliert. Er löst sich etwas in Wasser auf, verbrennt mit klarer, wenig russender Flamme, und lässt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether vermischen. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	79,28	79,23	79,24
H^{14}	13,34	13,38	13,21
O	7,38	7,19	7,55.

In Folge seiner Reactionen vergleicht ihn Tilley mit Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff), und er giebt ihm danach den wenig passenden Namen *Oenanthylwasserstoff*. Die Bildung desselben aus Oenanthol erklärt er auf folgende Weise:

$$3C^{14}H^{14}O^{2} = C^{14}H^{14}O^{4} + 2C^{14}H^{14}O.$$

Oenanthol. Oenanthylsäure Oenanthylwasserstoff

Behandelt man den Oenanthylwasserstoff mit Salpetersäure, so bildet sich Oenanthylsäure, ohne dass irgend ein anderes Product entsteht. Erhitzt man ihn mit Kali, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas oenanthylsaures Kali und ausserdem ein pechartiger Körper.

Das Oenanthyl absorbirt reichlich Ammoniak, und leitet man schwefligsaures Gas in die Lösung des Oenanthyl-Ammoniaks in Alkohol, so schlägt sich eine reichliche Menge von einem Krystallpulver nieder, besonders wenn die Lösung in Alkohol nicht concentrirt ist. Der Niederschlag, welcher *schwefligsaures Oenanthyl-Ammoniumoxyd* ist, besteht aus kleinen weissen Prismen. Von Alkohol und Wasser wird diese Verbindung etwas aufgelöst, aber sie zersetzt

sich beim Verdunsten, selbst in der Kälte. Wird die Lösung erhitzt, so geht, besonders wenn starke Säuren vorhanden sind, Oenanthol weg, und die Flüssigkeit enthält dann zweifach-schwefligsaures Ammoniumoxyd. Bei der Analyse auf den Gehalt an Schwefel und Stickstoff wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	—	43,1
H^{17}	—	8,7
O^{6}	—	24,7
N	6,8	7,1
S^{2}	16,8	16,4,

wonach Tilley die Zusammensetzung mit der Formel $C^{14}H^{13}O\ddot{S} + \dot{A}m\ddot{S}$ ausdrückt. Er vergleicht es mit dem schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak, welches von Redtenbacher [1]) entdeckt worden ist.

Neuer Kohlenwasserstoff.

Laurent und Chancel [2]) geben an, dass sie bei der Destillation von benzoësaurem Ammoniumoxyd über kaustischem Baryt in der Rothglühhitze ausser Benzin einen festen Kohlenwasserstoff erhalten haben, welcher angenehm riecht, und eben so zusammengesetzt ist, wie Naphtalin.

Pyroxanthin.

Bekanntlich erhielt Gregory [3]) schon vor einigen Jahren aus dem Holzgeist einen eigenthümlichen Körper, welchen er *Pyroxanthin* nannte, und von welchem er zeigte, dass er derselbe war, welchen Scanlan schon vorher unter dem Namen Eblanin beschrieben hatte. Schweizer [4]) hat nun diesen Körper aus dem Destillate dargestellt, welches er-

1) Berzelius' Jahresb. XXVII.
2) L'Institut, p. 95.
3) Berzelius' Jahresbericht XVIII, 619.
4) Journ. für pract. Chem. XLIV, 129.

halten wird, wenn man den Rückstnnd von Holzgeist der Destillation unterwirft, nachdem schon alle flüchtigeren Bestandtheile davon abdestillirt worden sind. Wird das dann erhaltene Destillat mit Kali versetzt, so erhält man zuerst einen orangefarbigen Niederschlag und darauf eine rothgelbe, harzartige Masse. Der erstere Niederschlag wird für sich aufgesammelt und mehrere Male nach einander mit ein wenig warmem Spiritus behandelt, welcher daraus zuerst ein Harz mit dunkler Färbung auszieht, und welcher sich darauf nur gelb färbt. Der Rückstand löst sich nun in siedendem Alkohol auf, und aus der Lösung schiesst beim Erkalten das Pyroxanthin in Krystallen an, welche darauf durch Umkrystallisirungen gereinigt werden.

Inzwischen da eine Lösung von Pyroxanthin eine dunkel gelbe Farbe hat, aber die Lösung, aus welcher es dargestellt wird, farblos ist, und da ausserdem das Pyroxanthin sich nicht augenblicklich nach dem Zusatz von Kali abscheidet, so gerieth Schweizer auf die Vermuthung, dass sich dabei das Pyroxanthin erst durch die Einwirkung des Kali's auf einen in dem Holzgeist enthaltenen eigenthümlichen Körper bilde. Diesen Körper hat nun Schweizer dadurch isolirt, dass er das vorhin erwähnte Destillat mit Aether schüttelte, von der erhaltenen Lösung den Aether abdestilirte und den Rückstand mit Wasser vermischte, wobei er sich als ein braungelb gefärbtes Oel abschied, welches nach dem Waschen mit Wasser und neuer Destillation ein schwach gelb gefärbtes Destillat und einen dunklen Rückstand gab. Das so erhaltene Destillat ist schwerer als Wasser, riecht unangenehm nach Fischen und schmeckt reizend. Es löst sich schwierig, aber vollständig in Wasser, besonders in heissem Wasser, und es scheidet sich daraus beim

Erkalten zum Theil wieder ab. Von Alkohol, Holzgeist und Aether wird es leicht aufgelöst. Es kann nicht destillirt werden, ohne dass sich nicht ein bedeutender Theil davon zersetzt. Bei der Aufbewahrung, besonders beim Zutritt des Lichts, färbt es sich gelb. Bei — 28° verwandelt es sich grösstentheils in eine weisse fettartige Masse. Setzt man Kali, Baryt oder Kalk zu seiner Lösung in Alkohol, so bildet sich daraus Pyroxanthin, und dasselbe findet auch mit kohlensauren Alkalien in dar Wärme statt. Ammoniak veranlasst ebenfalls die Verwandlung desselben in Pyroxanthin, besonders in der Wärme.

Gleichzeitig mit dem Pyroxanthin bildet sich bei der Einwirkung des Kali's auf das angeführte Oel ein Harz, welches von Pyroxanthin dadurch frei erhalten werden kann, dass man den Pyroxanthinhaltigen Niederschlag mehrere Male nach einander mit 75procentigem Spiritus behandelt, den Spiritus wieder abdunstet, und dieselbe Behandlung mit Spiritus und Abdunstung der erhaltenen Lösung noch mehrere Male wiederholt. Nach dem Reinigen ist dieses Harz rothbraun, leicht schmelzbar, unlöslich in Wasser, aber löslich in Spiritus und Aether, so wie auch, wiewohl schwierig in Kali, besonders in kaltem. Die Lösung in Spiritus wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt, wenn nachher noch Ammoniak hinzugefügt wird.

Destillation des Harzes.

Louyet [1]) hat eine kurze Nachricht über die Destillation von gewöhnlichem Harz mitgetheilt, insbesondere in Betreff der technischen Anwendung des dabei erhaltenen Destillats zur Beleuchtung. Er giebt ferner an, dass das erhaltene Destillat nach einer

1) Compt. rend. XXVI, 183.

Rectification über Kalk anstatt Terpenthinöl zum Malen angewandt werden könne.

Jodoform mit Cyan.

Saint-Evre [1]) hat gefunden, dass eine Lösung von Jodoform in Alkohol, wenn man Cyangas bis zur völligen Sättigung hineinleitet, sich erwärmt und eine immer dunklere violette Farbe bekommt. Beim Erkalten setzen sich dann goldgelbe Prismen daraus ab, welche sich Weinblättern ähnlich zusammen gruppiren. Behandelt man diese Krystalle mit Spiritus, so kann man sie dadurch in 2 Körper zersetzen, welche beide vielen Metallglanz haben. Der eine Körper, dessen Zusammensetzung mit der Formel C^2HJ^2Cy übereinstimmt, ist violett, während der andere, welcher weniger Jod enthält, grünlich goldgelb ist.

Durch Behandlung dieser beiden Körper mit rauchender Salpetersäure oder durch Behandlung ihrer Lösungen in Alkohol mit Ammoniak oder Hydrothion-Ammoniak, wurden eigenthümliche Verbindungen erhalten, welche noch nicht genauer studirt worden sind.

Wirkung von Phosphorsuperchlorid auf organische Stoffe.
Auf Bittermandelöl.

Cahours [2]) hat jetzt den Anfang seiner speciellen Untersuchungen mitgetheilt, welche die Erforschung der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf organische Körper betreffen, und worüber ich schon im vorigen Jahresberichte, S. 478, Nachricht gegeben habe.

Wird *Bittermandelöl* mit Phosphorsuperchlorid behandelt, so geht bei der Destillation ein Liquidum über, welches bei der Rectification zum Theil zwischen + 108 und 112° übergeht, während ein anderer Theil erst bei + 206° überdestillirt. Der flüchtigere Theil ist Phosphor-Acichlorid = $2\ddot{P} + 3PCl^5$

1) Compt. rend. XXVII, 533.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 327.

welches von Wurtz[1]) zuerst entdeckt worden ist. Der bei + 208° siedende Theil wird dadurch gereinigt, dass man ihn mit Wasser behandelt, darauf mit concentrirter Kalilauge, worauf man ihn mit Wasser auswäscht, von Neuem destillirt, und mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert. Das so gereinigte Liquidum ist farblos, hat einen starken Geruch, besonders in der Wärme, und das Gas davon wirkt sehr reizend. Es kocht bei + 206°, hat ein specif. Gewicht von 1,245 bei + 16°, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Durch Kali wird es selbst nicht in der Wärme verändert. Diese Verbindung nennt Cahours *Chlorobenzol*, und er fand sie bei der Analyse zusammengesetzt aus: Chlorobenzol.

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	52,36	52,21	52,41	52,26
H^{6}	3,76	3,81	3,61	3,72
Cl^{2}	43,80	43;92	—	44,02

welche Resultate der Formel $C^{14}H^{6}Cl^{2}$ entsprechen, die sich von der Zusammensetzung des Bittermandelöls nur dadurch unterscheidet, dass in diesem der Sauerstoff durch Chlor ersetzt worden ist. Das specifische Gewicht des Gases wurde = 5,649 gefunden; und nimmt man an, dass die Formel 4 Volumen ausdrückt, so ist dieses specif. Gewicht nach der Rechnung = 5,595. Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids kann also auf folgende Weise erklärt werden:

$$5PCl^{5} + 5C^{14}H^{6}O^{2} = (2\ddot{\bar{P}} + 3PCl^{5}) + 5C^{14}H^{6}Cl^{2}.$$

Behandelt man das *Chlorobenzol mit einer Lösung von Kaliumsulfhydrat* in Alkohol, so erhält man Chlor-

1) S. den vorigen Jahresbericht, S. 39.

kalium und einen weissen Körper, der sich wenig in kaltem aber ziemlich in siedendem Alkohol auflöst, und welcher sich beim Erkalten daraus in glänzenden Schuppen wieder absetzt. Bei + 64° schmilzt er, und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch. Er kocht in höherer Temperatur, zersetzt sich aber dabei partiell. Salpetersäure zersetzt ihn und bildet dabei Schwefelsäure und eine andere Verbindung, die in gelben Blättern krystallisirt, und welche sich in Alkalien auflöst. Diese Verbindung, welche in Folge

Sulfobenzol. ihrer Zusammensetzung *Sulfobenzol* genannt worden ist, unterscheidet sich von dem Bittermandelöl nur dadurch, dass sie Schwefel anstatt des Sauerstoffs enthält, indem sie nach der Formel $C^{14}H^{6}S^{2}$ zusammengesetzt ist, da sie bei der Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	68,58	68,65	69,05	68,89
H^{6}	4,99	4,92	5,01	4,92
S^{2}	26,00	—	—	26,19

Auf Benzoesäure. Wird trockne *Benzoësäure* in der Wärme mit Phosphorsuperchlorid behandelt, so entwickelt sich Chlorwasserstoffgas, während ein Product überdestillirt, welches ausser Phosphorsuperchlorid auch Phosphoracichlorid und Chlorbenzoyl (Benzoe-Biacichlorid) enthält. Bei der Rectification gehen zuerst die beiden ersteren Körper über, und der letztere destillirt erst bei + 195—200°. Das Chlorbenzoyl wird durch Behandeln mit wenig Wasser gereinigt. Es kocht bei + 196°, und sein Gas hat 1,250 specif. Gewicht bei + 15°. Die Zusammensetzung desselben = $2C^{14}H^{5}O^{3} + C^{14}H^{5}Cl^{3}$ ($C^{14}H^{5}ClO^{2}$ nach Cahours) ist durch mehrere Analysen bestätigt worden. Das specif. Gewicht seines Gases wurde = 4,987 gefunden. Wird

es der feuchten Luft ausgesetzt, so bildet sich Chlorwasserstoff und Benzoesäure, welche letztere analysirt worden ist. Behandelt man das Chlorbenzoyl mit Alkohol, so bekommt man nach einem Zusatz von Wasser ein Oel abgeschieden, welches sich nach gehöriger Reinigung als benzoesaures Aethyloxyd herausstellte. Mit Ammoniak bildet es Salmiak und Benzamid, und mit Anilin giebt es mit Entwickelung von Wärme Benzanilamid. Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids wird auf folgende Weise erklärt:

$$15(PCl^5 + C^{14}H^5O^3\dot{H}) =$$
$$15HCl + 3(2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 3PCl^5) + 5(2C^{14}H^5O^3 + C^{14}H^5Cl^3$$

Gegen benzoesaures Kali verhält sich das Phosphorsuperchlorid eben so, wie gegen freie Benzoesäure, es bildet sich dabei nur Chlorkalium, anstatt Chlorwasserstoff. Auf benzoësaures Aethyloxyd übt Phosphorsuperchlorid keine Wirkung aus.

Behandelt man dagegen Benzoe-Salpetersäure (Nitrobenzoesäure) mit Phosphorsuperchlorid in der Wärme, so erhält man durch Rectification des zuerst überdestillirten Products nach Abnahme des flüchtigeren Theils davon einen Körper, welcher, wenn man ihn mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium behandelt und wieder rectificirt hat, bei + 265—268° kocht, eine gelbe Farbe hat, und schwerer als Wasser ist. Er ist unlöslich in Wasser, verändert sich aber allmälig in feuchter Luft, und bildet dabei Chlorwasserstoffsäure und Benzoesalpetersäure. Durch concentrirte Kalilauge wird er in der Wärme verändert, indem sich dabei Chlorkalium und benzoesalpetersaures Kali bilden. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus: **Auf Benzoësalpetersäure.**

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	44,91	44,78	45,48	45,25
H^4	2,46	2,27	2,29	2,15
Cl	18,40	—	—	19,08
N	7,39	—	—	7,63
O^6	—	—	—	25,89,

wonach Cahours ihn mit der Formel $C^{14}H^4ClNO^6 = C^{14}H^4\ddot{\bar{N}}ClO^2$ repräsentirt, mit der Bemerkung, dass er nichts anderes sey als Chlorbenzoyl, worin 1 Atom H gegen $\ddot{\bar{N}}$ ausgewechselt worden ist. Meiner Ansicht nach muss er jedoch mit der Formel $C^{14}H^4O^2\ddot{\bar{N}} + C^{14}H^4Cl^2\ddot{\bar{N}}$ repräsentirt werden.

Durch Ammoniakgas wird die in Rede stehende Verbindung angegriffen, und es bildet damit eine feste Masse, welche durch siedendes Wasser zersetzt wird, indem dann beim Erkalten eine Menge von gelben Nadeln daraus anschiessen, welche nach Cahours von dem von Fjeld[1]) entdeckten Nitrobenzamid ausgemacht werden.

Auf Zimmetöl. *Zimmetöl* wird heftig von Phosphorsuperchlorid angegriffen, es entwickelt sich Chlorwasserstoff, während eine zähe Masse hervorgebracht wird. Bei der Destillation geht nur wenig über, die Masse quillt nur auf und giebt eine poröse Kohle. Uebrigens ist dieses Verhalten nicht weiter studirt worden.

Auf Zimmetsäure. Behandelt man dagegen Zimmetsäure mit Phosphorsuperchlorid in der Wärme, so findet eine ähnliche Reaction statt, wie mit der Benzoesäure; es entwickelt sich viel Chlorwasserstoff, während der grösste Theil überdestillirt. Das Destillat enthält Phosphoracichlorid und eine viel schwieriger destillirbare Flüssigkeit, welche gehörig gereinigt bei +

1) S. den vorigen Jahresbericht, S. 317.

260° — 262° kocht, ein specifisches Gewicht von 1,2070 bei 16° hat, und welche in feuchter Luft unter Entwickelung von Chlorwasserstoff Zimmetsäure bildet. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{18}	64,60	64,51	64,67	64,90
H^{7}	4,05	3,93	4,03	4,20
Cl	21,60	21,20	—	21,28
O^{2}	—	—	—	9,62,

so dass sie mit der Formel $C^{18}H^{7}ClO^{2}$ ausgedrückt werden kann. Sie ist von Cahours *Chlorcinnamyl* genannt worden, weil sie dem Chlorbenzoyl analog ist und sich nur durch 1 Aequivalent Cl von dem Zimmetöl unterscheidet. Nach anderen Ansichten würde sie *Cinnamyl-biacichlorid* heissen und mit der Formel $2C^{18}H^{7}O^{3} + C^{18}H^{7}Cl^{5}$ ausgedrückt werden.

Chlorcinnamyl. Cinnamyl-biacichlorid.

Behandelt man das Chlorcinnamyl mit Alkohol, so scheidet sich nachher auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches nach der damit ausgeführten Analyse zimmetsaures Aethyloxyd ist. Mit Ammoniakgas bildet es Salmiak und einen weissen festen Körper, der sich in siedendem Wasser auflöst und sich beim Erkalten daraus wieder in Schuppen absetzt, deren Zusammensetzung dem Benzamid entspricht.

Kommt Chlorcinnamyl mit Anilin in Berührung, so erhitzen sie sich und man erhält eine feste Masse, welche sich nach dem Waschen mit Wasser und Alkali sehr leicht in warmem Alkohol auflöst, und aus diesem beim Erkalten in feinen Nadeln wieder anschiesst. Dieser Körper schmilzt beim Erhitzen und er kann dann destillirt werden. Er wird selbst in der Wärme wenig von Kalilauge angegriffen, aber bei der Destillation mit Kalihydrat bildet er Zimmet-

säure und Anilin. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{30}	80,39	80,52	80,66
H^{18}	6,06	6,20	5,83
N	6,41	—	6,35
O^2	—	—	7,16,

nach welchen Resultaten er Cinnanilinamid ist = $C^{12}H^4NH^2 + C^{18}H^7O^2$.

Cinnanilinamid. Wird Chlorcinnamyl mehrere Male nach einander mit Cyankalium oder mit Cyanquecksilber destillirt, so verändert es sich, und man erhält eine Flüssigkeit welche in der Luft bald eine dunklere Farbe bekommt, und welche schwierig vollkommen frei von Chlor erhalten wird. Bei der Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	72,23	76,35
H^7	4,39	4,45
N	7,44	9,01
O^2	—	10,19,

welche Resultate nach Cahours die Existenz von einem *Cyancinnamyl* ausweisen sollen.

Cyancinnamyl.

Auf Römisches Kümmelöl. Das *römische Kümmelöl* giebt bei der Destillation mit Phosphorsuperchlorid sowohl Phosphoracichlorid als auch ein anderes Product, welches nach der Reinigung bei + 255 — 260° kocht. Es ist farblos und zähflüssig, schwerer als Wasser, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. Es verändert sich nicht durch Kalilauge; behandelt man es aber mit einer Lösung von Kaliumsulfhydrat in Alkohol, so erhält man Chlorkalium und eine andere, übelriechende, zähflüssige Flüssigkeit. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{20}	60,15	59,87	60,00	59,16
H^{12}	6,19	6,02	6,11	5,92
Cl^{2}	33,96	34,40	—	34,92,

welche Resultate mit der Formel $C^{20}H^{12}Cl^{2}$ übereinstimmen, weshalb sie von Cahours *Chlorcuminol* genannt wird, weil sie sich von dem ursprünglichen Oel nur dadurch unterscheidet, dass der Sauerstoff darin durch gleich viele Aequivalente Chlor ersetzt worden ist. Chlorocuminol.

Behandelt man *Cuminsäure* mit Phosphorsuperchlorid bei + 50 — 60°, so wirken sie auf einander ein, und beim Erhitzen geht unter Entwickelung von Chlorwasserstoff eine Flüssigkeit über, welche Phosphoracichlorid und eiue andere Verbindung enthält, die von Cahours *Chlorocumyl* genannt worden ist. Auf Cuminsäure. Chlorocumyl.

Das Chlorocumyl wird auf ähnliche Weise wie die vorhergehenden analogen Körper gereinigt. Es ist dann eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von 1,070 specif. Gewicht bei + 15°. Es kocht bei + 256°—258°. In feuchter Luft oder beim Kochen mit kaustischem Kali wird es zersetzt in Chlorwasserstoff und in Cuminsäure. Beim Behandeln mit absolutem Alkohol erwärmt es sich und Wasser scheidet darauf ein Oel aus der Flüssigkeit ab, welches leichter als Wasser ist, und welches Cuminsäure-Aether ist. Das Chlorocumyl wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{20}	65,77	65,85	65,63	65,79
H^{11}	6,35	6,18	5,98	6,03
Cl	19,70	19,72	—	19,41
O^{2}	—	—	—	8,77,

welche Resultate der Formel $C^{20}H^{11}ClO^{2}$ entsprechen.

Mit Ammoniakgas bildet das Chlorocumyl Salmiak

und Cuminamid. Durch Erhitzen mit Anilin erhält man ein Product, welches nach dem Waschen mit etwas alkalischem Wasser und einigen Umkrystallisirungen mit Alkohol, worin es sich jedoch schwer auflöst, lange Nadeln bildet, welche Cumanilamid sind, und welche zusammengesetzt gefunden wurden aus:

Cumanilamid.

	Gefunden		Berechnet
C^{32}	80,32	80,34	80,28
H^{17}	7,14	7,01	7,11
N	6,08	—	5,92
O^2	—	—	6,69,

welche Resultate der Formel $C^{12}H^4NH^2 + C^{20}H^{11}O^2$ entsprechen.

Auf Benzilsäure.

Behandelt man *Benzilsäure* in der Wärme mit Phosphorsuperchlorid, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und Phosphoracichlorid, während ein anderer Körper überdestillirt. Wird dieser durch Waschen mit Wasser gereinigt, dann mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, so ist er eine farblose stark riechende Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und bei + 270° kocht. In feuchter Luft, so wie in Berührung mit concentrirter Kalilauge verwandelt er sich in Salzsäure und in Benzilsäure. Mit Ammoniak und mit Anilin giebt er krystallisirbare Producte, welche zwar nicht genauer untersucht worden sind, für deren Zusammensetzung man jedoch einen Schluss wird ziehen können. Cahours fand diesen Körper zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{28}	68,36	68,41	68,18
H^{11}	4,38	4,58	4,46
Cl	14,00	—	14,35
O^4	—	—	13,01,

Chlorbenzil.

er nennt ihn *Chlorbenzil*, und stellt dafür die For-

mel $O^{28}H^{11}ClO^4$ auf. Von wasserfreier Benzilsäure [1]) unterscheidet er sich nur dadurch, dass darin 1 Aequivalent Chlor gegen 1 Atom Sauerstoff ausgewechselt worden ist.

Beim Behandeln von *Benzoin* mit Phosphorsuperchlorid bilden sich Phosphoracichlorid und andere Producte; aber die wechselseitige Reaction scheint sehr verwickelt zu seyn, weshalb sie auch nicht genauer verfolgt worden ist.

Behandelt man *Anissäure* mit Phosphorsuperchlorid, so entstehen Chlorwasserstoff, Phosphoracichlorid und eine weniger flüchtige Flüssigkeit, welche Cahours *Chloranisyl* nennt. Nach der Reinigung ist dieses Chloranisyl farblos. Es hat einen starken Geruch und 1,261 specif. Gewicht bei + 15°. Es kocht bei + 262°. In feuchter Luft bildet es Chlorwasserstoffsäure und Anissäure. Mit Alkohol veranlasst es die Bildung von anissaurem Aethyloxyd, und mit Holzalkohol die einer analogen Verbindung. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Auf Anissäure.

Chloranisyl.

	Gefunden			Berechnet
C^{16}	56,13	56,09	55,94	56,33
H^7	4,26	4,28	4,35	4,10
Cl	20,95	21,01	—	20,78
O^4	—	—	—	18,79,

wonach Cahours dasselbe mit der Formel $C^{16}H^7ClO^4$ repräsentirt.

Mit Ammoniakgas bildet das Chloranisyl eine feste Masse, die sich in Alkohol auflöst und daraus in Prismen wieder anschiesst. Diese Verbindung ist *Anisamid*, und sie wird auch erhalten, wenn man den

Anisamid.

1) Berzelius' Jahresb. XX, 294.

Anisäther mit Ammoniak behandelt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	63,43	63,51
H^{9}	6,01	5,95
N	9,48	9,36
O^{4}	—	21,10,

welche Resultate der Formel $C^{16}H^{7}O^{4}NH^{2}$ entsprechen.

Mit Anilin bildet das Chloranisyl eine feste Masse, welche aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, und welche sich beim Erhitzen sublimirt. Sie ist *Anisanilamid* und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Anisanilin-amid.

	Gefunden		Berechnet
C^{28}	74,16	73,71	73,96
H^{13}	5,83	5,87	5,72
N	6,44	—	6,23
O^{4}	—	—	14,06,

welche Resultate der Formel $C^{12}H^{4}NH^{2} + C^{16}H^{7}O^{4}$ entsprechen.

Behandelt man *Anisöl* in der Wärme mit Phosphorsuperchlorid, so entwickelt sich Chlorwasserstoff, und in der Vorlage sammelt sich eine geringe Menge von einer Flüssigkeit, welche Phosphoracichlorid enthält, und ausserdem ein neutrales, nach Terpenthin riechendes Oel. In der Retorte, worin der Versuch geschieht, bleibt eine schwarze pechähnliche Masse zurück.

Anissalpetersäure giebt bei der Behandlung mit Phosphorsuperchlorid ebenfalls eine neue Verbindung, welche gelb gefärbt ist, in höherer Temperatur kocht, und welche in der Luft Chlorwasserstoff und Anissalpetersäure hervorbringt. Mit Alkohol bringt sie anissalpetersaures Aethyloxyd hervor. Diese Producte sind jedoch nicht genauer untersucht worden.

Bastick[1]) hat den Process der Einwirkung des Chlorkalks auf organische Körper studirt. Erhitzt man Chlorkalk mit einer hinreichenden Quantität *Zucker*, so bilden sich nur Chlorcalcium, Wasser und Ameisensäure, welche letztere von dem in dem Chlorkalk enthaltenen freien Kalk gebunden wird. Ist dagegen der Chlorkalk in einem gegen den Zucker relativ grösseren Ueberschuss vorhanden, so bildet sich keine Ameisensäure, sondern nur Kohlensäure. Gegen *Stärke*, *Leinwand* und *Baumwolle* verhält sich der Chlorkalk eben so, wie Zucker, aber die wechselseitige Einwirkung ist nicht eben so heftig. Gegen *Campher* und *flüchtige Oele* zeigt der Chlorkalk ein verschiedenes Verhalten, und *Kreosot* verwandelt sich dadurch in ein Harz. *Leim*, *Wolle*, *Seide* und im Allgemeinen Stickstoff-haltige Körper verhalten sich ähnlich gegen den Chlorkalk, wie Zucker, jedoch mit dem Unterschiede, dass sich auch Ammoniak dabei zugleich bildet. Zuweilen entsteht aber dabei auch Cyan, inzwischen sind die Umstände, unter welchen diese Bildung von Cyan stattfindet, nicht genauer erforscht worden. *Einwirkung des Chlorkalks auf organische Körper.*

Im Laufe des verflossenen Jahres ist eine bedeutende Anzahl von Analysen der Pflanzen und Theile davon, besonders in Rücksicht auf die darin vorhandenen unorganischen Bestandtheile ausgeführt worden. Da inzwischen Untersuchungen dieser Art für vielmehr als einem solchen angewandten Theil der Wissenschaft angehörig erklärt werden können, welcher einen besonders darauf gerichteten Bericht erfordert, so glaube ich nicht, auf diesen Zweig hier *Pflanzen-Analysen.*

1) Journ. de Pharm. XIV, 20. — Archiv der Pharm. LV, 66.

specieller eingehen zu müssen. Inzwischen will ich es nicht unterlassen, auf zwei in dieser Beziehung vorzügliche Abhandlungen aufmerksam zu machen.

Asche der Rosskastanie.

Wolff[1]) hat nämlich die Rosskastanie (Aesculus Hippocastanum) in Rücksicht auf die Quantität von unorganischen Stoffen untersucht, welche in den verschiedenen Organen dieses Baums enthalten sind. Die Arbeit ist mit besonderen Einzelheiten ausgeführt worden. Wolff hat dabei sowohl den Gehalt an Vegetationswasser bestimmt, als auch den Gehalt an Asche in der jungen Rinde, dem Bast, dem jungen Holz, den Blattstielen, jungen Blättern, Blüthenstielen, Kelchtheilen, Staubfäden, Blumenblättern, unreifen Früchten, reifen Früchten, der Kernsubstanz, den grünen Fruchtschalen und den braunen Fruchtschalen. Ausserdem hat er besondere Rücksicht genommen auf die durch Wasser aus der Asche auflösbaren und nicht auflöslichen Bestandtheile der Asche. Arbeiten wie diese sind unläugbar wichtige statistische Beiträge für die Pflanzen-Physiologie.

Maulbeerbaum.

Herapath[2]) hat auf eine fast eben so vollständige Weise den Maulbeerbaum untersucht.

1) Journ. für pract. Chemie, XLIV, 385.
2) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 103.

Thierchemie.

Chemische Statik des Menschen.

Barral[1]) hat sich die Lösung des folgenden Problems aufgestellt: Wie viel geht in Gestalt von Excrementen, durch Ausdünstung und in anderen Formen von festen und flüssigen Nahrungsstoffen, welche ein Mensch täglich verzehrt, weg, wenn deren Quantität und Zusammensetzung bekannt ist? Sein Resultat stellt er in folgender Uebersicht zusammen:

	Procente			Procente
Feste und flüssige Nahrungsstoffe	— 74,4	=	Wasser durch Ausdünstung	— 34,8
Aufgenommener Sauerstoff	— 25,6		Ausgeathmete Kohlensäure	— 30,2
			Excremente	— 34,5
			Anderer Verlust	— 0,5
Verzehrte Summe	= 100.		Abgegebene Summe	= 100.

Das ausgedünstete Wasser beträgt im Allgemeinen etwas mehr als die Excremente im Gewicht. Bei einem älteren Mann betrug jedoch das erstere nur $\frac{1}{8}$ von dem letzteren.

Für die thierische Wärme stellt Barral als Resultat seiner Versuche die folgende Aequation auf:

1) Compt. rend. XXVII, 361.

Entwickelte Wärme = 100.		
	Wärme, mit dem Ausdünstungswasser fortgeführt	— 24,1
	„ mit der ausgeathmeten Luft fortgeführt	— 7,3
	„ von den Nahrungsstoffen genommen	— 2,2
	„ durch die Excremente weggeführt	— 1,8
	„ durch Radiation und Berührung verloren	— 64,6

Die ausführliche Untersuchung, auf welche sich diese Zahlen gründen, ist noch nicht mitgetheilt worden. Inzwischen kann man nur den lebhaften Wunsch ausdrücken, von den Specialitäten genauere Kenntniss zu erlangen, welche diesen Angaben zu Grunde liegen, indem es nicht anders seyn kann, als dass sie eine Menge von wichtigen Beobachtungen darbieten.

Einfluss des Kochsalzes bei der Ernährung.

Boussingault [1]) hat seine Untersuchungen fortgesetzt, um den Einfluss des Kochsalzes bei der Ernährung der Thiere zu erforschen. Als Resultate seiner 13 Monate lang fortgesetzten Versuche an Thieren giebt er an, dass bei der Stallfütterung mit Salz betrug:

Gewicht des Thiers beim Beginn der Versuche.	Gewicht des Thiers am Schluss der Versuche.	Vermehrung des Gewichts während der Zeit.	Verzehrtes Heu.	Lebendiges Gewicht von 1000 Kilogr. Heu erzeugt.
434 Kilogr.	950 Kilogr.	516 Kilogr.	7178 Kilogr.	7,19 Kilogr.

und wenn die Ernährung ohne Salz stattfand:

407 Kilogr.	855 Kilogr.	452 Kilogr.	6615 Kilogr.	6,73 Kilogr.

Der Unterschied im Gewicht, welchen die Salz-Fütterung hervorbringt, ist so geringe, dass er nicht die Kosten deckt, und das Salz scheint also keinen bemerkbaren Einfluss auf das Wachsthum der Thiere zu haben. Boussingault glaubt jedoch, dass das Salz einen wohlthätigen Einfluss auf das Wohlbefin-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 116.

den der Thiere ausübe, weil die Thiere, welche Salz bekamen, ein lebhafteres Temperament und eine glänzendere und weichere Haut zeigten, als andere, indem diese träger waren und eine runzlichere und Haar-ärmere Haut hatten. Daher ist er der Ansicht, dass das Fleisch der ersteren einen höheren Marktpreis habe.

Reactions-Verhältnisse der thierischen Flüssigkeiten.

Andral[1]) hat einige Untersuchungen mit den Flüssigkeiten des menschlichen Körpers in der Absicht angestellt, um ihre Eigenschaft, im Allgemeinen sauer oder alkalisch zu reagiren, kennen zu lernen. Diese Eigenschaft kann zwar zuweilen fehlen, aber dieses ist dann durch zufällige Umstände veranlasst, z. B. durch reichliches Trinken von Wasser, starkes Schwitzen, Verzehren gewisser Nahrungsstoffe u.s.w. Aber im Allgemeinen gilt doch als Regel, dass eine gewisse Flüssigkeit in dieser Beziehung constant characterisirt wird.

Das Blutserum reagirt nach Andral immer alkalisch, selbst in Krankheiten. Im Uebrigen bezweifelt Andral nicht nur die Angaben, nach welchen das Blut stärker alkalisch reagiren soll, wenn es reich an Fibrin ist, oder schwächer alkalisch reagirt während eines diabetischen Zustandes, sondern er stellt auch die Angabe von Scherer in Frage, dass das Blut bei der Metroperitonites neutral reagiren soll. Vogel's Angabe, dass das Blut bei Personen, welche an gewissen Krankheiten verstorben sind, sauer reagiren soll, erklärt er als davon abhängig, dass die Versuche nach dem Tode gemacht worden sind, wo das Blut schon angefangen hatte sich zu zersetzen.

Der Schweiss besteht aus zwei verschiedenen Flüs-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 116.

sigkeiten, nämlich 1) dem eigentlichen Schweiss, und 2) Schweissfett; der erstere reagirt stets sauer aber das letztere immer alkalisch. Daher kann der Schweiss welcher gewöhnlich sauer reagirt, auch mal eine alkalische Reaction zeigen, welche dann davon herrührt, dass zu viel Hautschmiere abgesondert worden ist. Die bei Herpes und Eczema von dem Blute in Blasen abgesonderte Flüssigkeit reagirt alkalisch, aber die Flüssigkeit, welche die sogenannten Sudamina bildet, ist immer sauer.

Die Secretionen der Schleimhaut, welche im normalen Zustande durchsichtig sind und keine Kügelchen enthalten, reagiren sauer, aber gewöhnlich wird mit ihnen eine trübe und an Kügelchen reiche Flüssigkeit abgesondert, und in diesem Falle reagiren sie in demselben Maasse stärker alkalisch, als die Eiterbildung reichlicher ist.

Die Flüssigkeit, welche sich auf der Schleimhaut im Munde absondert, reagirt immer, selbst bei einem krankhaften Zustande, sauer, aber am Tage alkalisch, was von dem Speichel herrührt, welcher sich dann einmischt, und welcher alkalisch reagirt.

Die Schleimhaut des Magens reagirt gewöhnlich sauer und zuweilen auch neutral, aber niemals alkalisch. Die saure Reaction findet auch statt, wenn der Magen nicht durch Nahrungsstoffe gereizt wird.

Die Schleimhaut des Duodenums und des oberen Theils vom Dünndarm reagirt häufig nach dem Tode sauer; aber dann ist sie mit Secretionen vom Pankreas oder der Leber verunreinigt. Die Reaction des Dickdarms ist immer stark alkalisch.

Thränen und Speichel reagiren immer alkalisch, selbst bei Krankheiten, und Andral stellt die An-

gaben durchaus in Frage, nach welchen der Speichel zuweilen in gewissen Krankheiten sauer reagiren soll.

Der Harn reagirt im gesunden Zustande und wenn er nicht zu lange Zeit in der Harnblase zurückgehalten worden ist, stets sauer. Nach dem Genuss alkalischer Salze oder nach einer längere Zeit fortgesetzten Diät kann er jedoch ausnahmsweise alkalisch reagiren. Während des Hungerns reagirt er auch sauer, aber als eine Merkwürdigkeit mag angeführt werden, dass er beim Wiedergenesen nach Krankheiten eine Zeitlang alkalisch reagirt, und dieses findet statt, wenn der Kranke wieder anfängt zu essen. — Der Harn reagirt auch während Krankheiten sauer, und Andral bestreitet die Angaben, dass er im Typhus eine alkalische Reaction habe.

Schwefelgehalt der Thierstoffe.

Fleitmann[1]) hat sowohl die totale Quantität von Schwefel bestimmt, welche in der Eihaut enthalten ist, als auch die Quantität, welche davon in Schwefelkalium übergeht, wenn man die Haut mit Kali behandelt, und welche der austretende Schwefelgehalt genannt werden mag. Ausserdem hat er den austretenden Schwefelgehalt in einigen anderen Thierstoffen bestimmt. Die dabei erhaltenen Mittelzahlen sind:

	Eihaut	Fibrin	Krystallin	Albumin aus Blut	Casein
Totaler Schwefelgehalt	4,155	—	—	—	—
Austretender Schwefelgehalt	2,506	0,514	0,355	0,993	0,07.

Ernährung der Hühner.

Sacc[2]) hat einige Untersuchungen über die Ernährung von Hühnern mit Gerste angestellt. Aus der tabellarischen Uebersicht der Resultate ersieht man, dass das Wachsthum des Hahns rascher und die Gewichtszunahme im Vergleich zu dem Futter grösser

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 380.
2) Compt. rend. XXVI, 124.

stattfindet, wenn der Hahn alt ist, als wenn er noch jung ist. Ausserdem ersieht man daraus, dass das Thier abmagert, sobald die verzehrte Nahrung nicht bis zu 5 Procent vom Gewichte des Thiers steigt, und dass also die Quantität der Nahrungsmittel darüber hinaus vergrössert werden muss, wenn das Thier an Gewicht zunehmen soll.

Respirations- und Perspirations-Versuche von Regnault und Reiset.

Regnault und Reiset [1]) haben gemeinschaftlich eine Untersuchung über den chemischen Theil des Respirations-Processes bei verschiedenen Thieren und unter ungleichen Umständen ausgeführt, und sie haben dadurch nicht allein mehrfache Fehler in unseren Kenntnissen, welche wir darüber gewonnen zu haben glaubten, dargelegt, sondern auch unsere Kenntnisse davon in solchen Richtungen, welche jetzt nicht zum Gegenstande besonderer Studien gemacht worden waren, bedeutend erweitert. Die ausführliche Beschreibung ihrer Untersuchungen ist jedoch in dem folgenden Jahre mitgetheilt worden, aber ich liefere hier doch schon den folgenden Auszug daraus.

Ihre Untersuchungs-Methode beschränkt sich jedoch nicht bloss auf das, was gewöhnlich unter Respiration verstanden wird, d. h. auf die Veränderung der Luft als Folge von den Verrichtungen der Lungen, sondern sie betrifft grösstentheils die in den letzteren Zeiten sogenannte Perspiration, d. h. den Einfluss, welcher durch die gemeinschaftlichen Verrichtungen der Lunge und der Haut ausgeübt wird. Die Versuche geschahen nämlich auf die Weise, dass ein Thier in eine Glocke eingesperrt wurde, und dass sie die Zusammensetzung der Luft darin untersuchten,

---

1) Daselbst, 4. 17. Ausführlicher in Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 299.

nachdem das Thier darin längere Zeit verweilt hatte. Das Thier wurde darunter theils mit verschiedenen Nahrungsmitteln versorgt, theils musste dasselbe Hunger leiden. Ausserdem wurden die Versuche bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Nachdem Regnault und Reiset zunächst eine Reihe von Präliminär-Versuchen angestellt hatten, um die Zweckmässigkeit und Genauigkeit ihrer Untersuchungsmethoden kennen zu lernen, welche dadurch zu erreichen steht, gingen sie zur quantitativen Aufklärung der Frage über, ob Stickstoff bei der Perspiration abgesondert werde, was sie dann durch 12 Versuche an verschiedenen Thieren bestätigten, wiewohl sie dabei immer fanden, dass die abgegebene Quantität von Stickstoff ausserordentlich gering war. Die Angabe von Edwards, nach welcher Vögel im Winter Stickstoff absorbiren sollten, konnten sie nicht bestätigt finden, aber dagegen geben sie Stickstoff im Frühjahr und im Sommer ab. Darauf stellten sie 3 Versuche mit Hühnern, Kaninchen und Hunden an, um die Perspirations-Verhältnisse in einer Sauerstoff reicheren Luft, wie die gewöhnliche atmosphärische Luft ist, zu erforschen; aber sie fanden dabei, dass die dann verbrauchte Sauerstoff-Quantität nicht grösser war, ungeachtet die Luft 58—66 Procent Sauerstoff enthielt, so wie auch, dass ebenfalls kein Stickstoff abgegeben wird. Inzwischen sind die meisten Versuche in einer Luft angestellt worden, welche die Zusammensetzung der gewöhnlichen atmosphärischen Luft hat. Die Versuche selbst, und deren Resultate ersieht man aus den folgenden Uebersichten.

Die Resultate der Versuche mit *Kaninchen* waren die folgenden:

Nummer der Versuche.	Abgegebener Stickstoff in Grammen.	Sauerstoff in der abgegebenen Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältniss:	Abgegebener Stickstoff gegen ein Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Ausser C, O und N enthielt die Luft nach beendigtem Versuche in Procenten von		Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde,		Dauer der Zeit der Versuche.		Temperaturen nach C°.	Gewicht des Thiers beim Beginn des Versuches, in Grammen.	Gewicht des Thiers beim Schluss des Versuches, in Grammen.	Veränderung des Gewichts von dem Thiere, in Grammen.
				Wasserstoffgas:	Kohlenwasserstoffgas:	von dem ganzen Thiere:	von einem Kilogr. des Thiers:	Stunden.	Minuten.				
16	0,577	0,916	0,00490	—	2,00	2,720	0,987	42	45	21—22°	2755	—	—
17	0,723	0,918	0,00540	—	0,42	2,439	0,877	54	40	23°	2780	—	—
18	0,120	0,948	0,00083	0,56	Spur	3,302	0,797	43	40	—	4140	—	—
19	2,466	0,906	0,05030	0,34	0,30	—	—	—	—	8°,3—9°,6	3800	—	—
20	0,682	0,849	0,00810	—	—	3,124	0,856	27	—	18—19°	3648	3662	+ 14
21	0,439	0,672	0,00500	—	—	2,518	0,735	34	15	19°	3506	3360	— 146
22	0,372	0,950	0,00450	0,26	—	3,590	0,897	22	45	24°	4048	3949	— 99
23	0,686	0,707	0,00890	—	—	2,731	0,763	28	25	23°	3675	3480	— 195
24	0,281	0,997	0,00330	0,16	—	3,390	0,893	25	5	20°	3820	3772	— 48
25	0,145	0,931	0,00077	0,29	—	7,586	1,093	24	52	18°	6940	—	—
26	0,081	0,803	0,00100	—	—	3,540	—	23	—	22°	—	—	—

Die Versuche 16 und 17 geschahen mit demselben Thiere, so wie auch die 18 und 19, aber mit einem anderen Individuum. Die Versuche 20 und 21 wurden mit einem dritten Thiere angestellt. Zu den Versuchen 22, 23 und 24 wurde ein viertes Thier angewandt. Der Versuch 25 wurde mit 3 Stück einige Monate alten Jungen ausgeführt und der Versuch 26 mit einem mit Oel überstrichenen Thiere. Bei den Versuchen 16, 17, 18, 20, 22 und 25 wurden die Thiere während des Versuchs mit Nahrungsmitteln versorgt, und sie verzehrten dieselben, welche hauptsächlich in Möhren bestanden, sehr begierig. Aus dem zuletzt angeführten Versuche folgt als Mittelresultat, dass die abgegebene Quantität von Stickstoff nicht höher steigt als zu 0,0041 von dem verzehrten Sauerstoff; dass der Gehalt an Sauerstoff in der Kohlensäure 0,919 von dem verzehrten Sauerstoff beträgt, und dass folglich 8,1 Procent von dem Sauerstoff zur Bildung nicht gasförmiger Producte verwandt worden ist; dass sowohl die absolute Quantität von dem verzehrten Sauerstoff, als auch die, welche für jedes Kilogramm vom Gewicht des Thiers berechnet wird, sehr veränderlich ist. Bei den 21 und 23 hatte das Thier 30 Stunden lang gefastet und es musste auch während des Versuchs fasten. Bei dem Versuch 24 war das Thier eine Zeitlang mit Brod und Hafer gefüttert worden und wurde es damit auch unter der Glocke versorgt. Stellt man die Resultate der Versuche von 22 und 24 zusammen, so sollte man daraus den Schluss ziehen können, dass 99,7 Procent von dem verbrauchten Sauerstoff in der Kohlensäure enthalten sey, wenn das Thier mit Hafer gefüttert worden ist, welche Quantität aber bedeutend grösser ist, als wenn man es mit Möhren gefüttert

hat. Bei dem Versuch 19 erstickte das Thier in Folge einer Nachlässigkeit bei der Regulirung des Apparats. Der Versuch 20 geschah eigentlich in der Absicht um zu erforschen, was bei gehemmter Ausdünstung stattfindet; das Thier litt sehr während des Versuchs und starb auch 1 Stunde nach demselben.

Die Resultate der Versuche mit *Hunden* waren die folgenden:

Nummer der Versuche.	Abgegebener Stickstoff in Grammen	Sauerstoff in der abgegebenen Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältnisse:	Abgegebener Stickstoff gegen ein Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Ausser C, Ö und N enthielt die Luft nach beendigtem Versuche in Procenten von Wasserstoffgas:	Kohlenwasserstoffgas:	Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde. von dem ganzen Thiere:	von einem Kilogr. des Thiers:	Dauer der Zeit der Versuche. Stunden.	Minuten.	Temperaturen nach C°.	Gewicht des Thiers beim Beginn des Versuches, in Grammen.	Gewicht des Thiers beim Schluss des Versuches. in Grammen.	Veränderung des Gewichts von dem Thiere, in Grammen.
27	0,182	0,742	0,00100	—	—	7,440	1,164	24	30	22°	6393	—	—
28	0,624	0,750	0,00340	—	—	8,196	1,286	22	15	23°	6370	—	—
29	1,016	0,747	0,00690	—	—	6,893	1,095	21	15	25°	6290	—	—
30	0,530	0,740	0,00310	Spur	—	6,315	1,016	27	—	21°	6213	—	—
31	1,535	0,743	0,01740	—	—	8,570	1,393	10	15	15°	6256,5	6060	196
32	0,948	0,743	0,01370	0,08	0,16	5,252	1,106	13	10	21°	4802	4712	90,5
33	0,672	0,741	0,00770	—	—	8,340	1,481	10	30	20°	5625	—	—
34	0,076	0,752	0,00066	0,32	—	6,673	1,224	17	20	23°	5615	5284	331
35	0,0594	0,913	0,00038	3,82	—	8,848	1,384	17	40	23°	6390	—	—
36	0,688	0,943	0,00800	0,24	—	6,591	1,100	13	—	22°	6145	5865	280
37 [1])	0,689	0,724	0,00600	—	—	5,054	0,902	22	40	21°	5607	5577	30
38	0,000	0,694	0,00000	Spur	—	6,261	1,138	13	15	21°	5547	5485	62

1) Die Zahl, welche bei dem Versuch 37 in der Columne „Abgegebener Stickstoff" steht, drückt eine Absorption aus, anstatt einen Verlust.

Die Versuche 27, 28, 29 und 35 geschahen mit demselben Hunde. Zu jedem der Versuche 20, 31, 32 und 33 aber wurde ein verschiedener Hund angewandt. Dagegen wurde zu den Versuchen 34, 36, 37 und 38 ein und derselbe Hund angewandt.

Als mittleres Resultat aus den Versuchen 27, 28, 29, 30, 31, 32 und 34, welche sämmtlich mit solchen Hunden angestellt wurden, die längere Zeit mit Fleisch gefüttert worden waren, folgt, dass die abgegebene Quantität Stickstoff 0,0066 von der des verzehrten Sauerstoffs beträgt, dass aber dieser Stickstoff sehr veränderlich ist. Ausserdem folgt aus diesen Versuchen, dass 74,5 Proc. von dem verbrauchten Sauerstoff in der Kohlensäure enthalten sind, welche die Hunde während der Fleisch-Diät gebildet hatten, so dass also 25,5 Procent von diesem Sauerstoff zur Bildung nicht gasförmiger verwandt seyn müssen. Wie veränderlich die Quantität des Sauerstoffs ist, ersieht man aus der Tabelle.

Bei dem Versuch 35 hatte der Hund vorher eine reichliche Portion Brod und eine fette Suppe verzehrt, so dass er während des Versuchs ein Erbrechen bekam, worauf er jedoch das Ausgebrochene wieder verschluckte. Der Sauerstoff in der Kohlensäure beträgt bei dieser Diät mehr, nämlich 91,3 Procent. Aus diesen Versuchen scheint auch hervorzugehen, dass Wasserstoff während der Verdauung in Menge entwickelt werden muss, weil der gefundene grosse Gehalt an Wasserstoff während des Erbrechens aus dem Magen gekommen sein muss. Bei dem Versuch 36 war der Hund 8 Tage lang vorher mit vegetabilischen Stoffen gefüttert worden, so dass er nur eine unbedeutende Menge von Fleisch bekommen hatte. Auch hier ist der Gehalt an Kohlensäure sehr bedeu-

lend. Beim Beginn des Versuchs 37 hatte der Hund 38 Stunden lang vorher nichts gefressen, und da er also am Schluss des Versuchs seit 60 Stunden kein Futter bekommen hatte, so gab man ihn nun sogleich 50 Grammen und nach 12 Stunden noch mal 200 Grammen Schaaffett, und darauf wurde er zu dem Versuch angewandt, welcher unter 38 angeführt worden ist, während welchem er aber sehr leidend zu sein schien. Der Versuch 33 geschah mit einem mit Fleisch gefütterten Hunde, nachdem er mit Leim überzogen worden war; es scheint in der Tabelle jedoch nichts Bemerkenswerthes daraus zu folgen.

Um Kenntniss über die Perspiration bei solchen Thieren zu bekommen, welche im Winterschlaf liegen, verschaffte sich Regnault und Reiset 4 Murmelthiere von Sacc in Neuschatel, welche Letzterer mit diesen Thieren einige Wägungsversuche angestellt hatte. Aus diesen Versuchen hatten sich folgende Resultate ergeben:

Bezeichnung des Thiers	Gewicht des Thiers am 8 Januar, in Grammen:	Gewicht des Thiers am 21 Februar, in Grammen:	Gewichtsverlust während der ganzen Zeit, in Grammen:	in Proc. von dem ursprünglichen Gewicht des Thiers:
A.	2226,1	2078,4	147,7	6,6
B.	1182,7	1017,8	164,9	13,9
C.	2837,2	2673,4	163,8	5,8
D.	3027,1	2860,0	167,1	5,7

woraus folgt, dass der procentige Gewichts-Verlust in demselben Verhältniss geringer ist, als das Thier ein grösseres Gewicht hat. Während der Zeit zeigte sich auch, dass die Thiere an gewissen Tagen an Gewicht zunahmen, und dass diese Gewichts-Vergrö-

sserung nur an den Tagen stattfand, wo sich die Murmelthiere im tiefsten Schlaf befanden. Inzwischen stieg diese Gewichtsvermehrung nicht höher als 1,15 Grammen im Laufe von 24 Stunden. Sie fand bei allen Thieren statt und dauerte nur kürzere Zeit, wenn die Thiere nicht in Folge des Bedürfnisses, Harn abzulassen, in ihrem Schlaf gestört wurden.

Die von Reiset und Regnault ausgeführten Perspirations-Versuche mit den *Murmelthieren* ergaben folgende Resultate:

Nummer der Versuche.	Abgegebener Stickstoff	Sauerstoff in der abgegebenen Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältnisse:	Abgegebener Stickstoff gegen ein Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Ausser C, O und N enthielt die Luft nach beendigtem Versuche in Procenten von		Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde,		Dauer der Zeit der Versuche.		Temperatur nach C°.	Gewicht des Thiers beim Beginn des Versuches.	Gewicht des Thiers beim Schluss des Versuches.	Veränderung des Gewichts von dem Thiere,
	in Grammen.			Wasserstoffgas:	Kohlenwasserstoffgas:	von dem ganzen Thiere:	von einem Kilogr. des Thiers:	Stunden.	Minuten.		in Grammen.	in Grammen.	in Grammen.
38b	0,132	0,588	0,0029	—	—	0,261	0,048	174	—	13°,6	5430	—	—
39	1,199	0,796	0,0141	—	0,10	3,744	1,198	22	35	12°	3115	—	—
40[1])	—0,228	0,399	0,0174	—	—	0,111	0,040	117	45	8°	2735	—	—
41	0,000	0,547	0,0000	—	—	0,233	0,085	77	—	10°	2734	—	—
42	0,404	0,686	0,0047	—	—	2,082	0,774	41	10	15°	2735	2636	— 99
43[1])	—0,762	0,655	0,0092	0,10	1,50	1,219	0,589	68	—	20°	2207	1927	—280

1) Bei diesen Versuchen d. h. 40 und 43 gab das Thier keinen Stickstoff ab, sondern es absorbirte umgekehrt davon.

Der Versuch 38^{b} geschah mit den beiden schlafenden Thieren C und D, aber da das Thier D während des Versuchs erwachte und im wachenden Zustande eine grössere Concurrenz von Sauerstoff bedurfte, als ihm die Vorkehrung zu dem Versuch gestattete, so erstickte es. Das Murmelthier C erlitt jedoch dadurch keinen Nachtheil. Der Versuch 39 geschah mit den beiden Murmelthieren A und B im wachenden Zustande. Die Versuche 40, 41, 42 und 43 wurden sämmtlich mit dem Murmelthiere C bei ungleichen Graden des wachenden Zustandes angestellt.

Bei dem Versuch 40 war das Thier im Schlaf, aber man bemerkte, dass es sich während der ganzen Versuchszeit schwach bewegte. Am Schluss des Versuchs zeigte das Thier eine Wärme von 12°. — Bei dem Versuch 41 befand sich das Thier weniger im Schlaf und man bemerkte von Zeit zu Zeit eine Athmungs-Bewegung, so wie auch ein stellweises Oeffnen der Augen. Im Anfange des Versuchs war die innere Temperatur des Thiers = 11°,2 und am Ende desselben = 22°,1, aber nach 5 Stunden hatte sich seine Temperatur bis zu + 29° erhöht, und dann zeigte sich das Thier vollkommen lebend. Das Murmelthier B, welches längere Zeit wachend gewesen war, hatte eine innere Temperatur von + 35°. — Bei dem Versuch 42 war das Thier völlig wachend. Das während des Versuchs in den Apparat eingeführte Futter wurde von ihm nicht verzehrt. — Bei dem Versuch 43 war das Thier anfangs wachend und es verzehrte das eingeführte Futter, aber während des Versuchs schlief es ein.

Aus diesen Versuchen erklärt sich die Zunahme im Gewicht, welche bei dem Thiere in seinem schlafenden Zustande zuweilen beobachtet worden ist.

Bei dem Versuch 40 wurden nämlich 13,088 Grammen Sauerstoff verzehrt, während die ausgeathmete Kohlensäure nur 7,174 Grammen wog. Da nun das Thier während des Versuchs weder feste noch flüssige Excremente abgab, so hätte sich sein Gewicht um 5,914 vergrössern müssen, insofern es nicht Wasser durch Ausdunstung verlor; dieses letztere konnte jedoch nicht bedeutend sein, weil die Temperatur des Thiers während des Versuchs nur 4° höher war, als die der dasselbe umgebenden Luft.

Von den Resultaten der Perspirations-Versuche mit Vögeln mögen hier zuerst die mit *Hühnern* angeführt werden. Sie sind folgende:

Nummer der Versuche.	Abgegebener Stickstoff in Grammen.	Sauerstoff in der abgegebenen Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältnisse:	Abgegebener Stickstoff gegen ein Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Ausser C, O und N enthielt die Luft nach beendigtem Versuche in Procenten von Wasserstoffgas:	Ausser C, O und N enthielt die Luft nach beendigtem Versuche in Procenten von Kohlenwasserstoffgas:	Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde, von dem ganzen Thiere:	Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde, von einem Kilogr. des Thiers:	Dauer der Zeit der Versuche. Stunden.	Dauer der Zeit der Versuche. Minuten.	Temperaturen nach C°.	Gewicht des Thiers beim Beginn des Versuches. in Grammen.	Gewicht des Thiers beim Schluss des Versuches. in Grammen.	Veränderung des Gewichts von dem Thiere, in Grammen.
44	0,931	0,913	0,0109	—	—	1,354	1,058	63	5	19°	1280	—	
45	0,466	0,967	0,0039	—	0,35	1,353	1,057	87	—	23°	1280	—	
46	0,290	0,749	0,0055	—	—	2,148	1,063	24	40	7°	2020	—	
47	0,187	0,874	0,0022	—	—	1,870	1,935	46	30	9°	—	—	
48	1,024	0,998	0,0117	0,38	0,15	1,659	1,084	52	30	14°	1506,7	1554,5	+47,8
49	0,455	0,986	0,0053	—	0,35	1,643	1,067	51	45	19°	1530	1563	+33
50	0,948	1,024	0,0108	0,62	0,20	1,775	1,109	49	15	15°	1623,5	1597	—26,5
51 [1]	—1,937	0,707	—0,0310	0,10	0,12	1,269	0,846	49	10	23°	1599	1427	—172
52 [1]	—1,521	0,767	—0,0185	—	0,40	1,766	1,070	46	30	20°	1699	1588	—111
53	0.556	0,782	0,0066	0,32	0,25	1,512	1,440	55	15	20°	1021	1081	+60
54 [1]	—0,493	0,639	—0,0098	—	—	1,044	1,100	62	—	21°	1030	875	—155
55 [1]	—0,030	0,636	—0,0004	0,27	—	1,332	1,480	63	45	20°	968	864	—104
56	0,906	0,627	0,0137	—	—	1,482	1,593	44	15	20°	951	916	—35
57	0,553	0,871	0,0082	0,88	—	1,428	1,434	47	—	22°	981	1010	+29
58	1,003	0,976	0,0149	0,14	—	1,485	1,494	45	15	19°	1015	972	—43
59	0,013	0,640	0,0002	—	—	1,047	1,177	63	15	19°	927	851	—76

1) Bei diesen 4 Versuchen fand kein Ausathmen von Stickstoff, aber dagegen eine Absorption desselben statt.

Die Versuche 44 und 45 fanden mit einerlei Huhn A statt, die Versuche 46 und 47 mit dem Huhn B, die Versuche 48, 49, 50, 51 und 52 mit dem C, die Versuche 53, 54, 55, 56, 57, 58 und 59 endlich mit dem Huhn D.

Bei dem Versuche 44 war das Thier vorher mit Hafer gefüttert worden, und es verzehrte während des Versuchs 135 Grammen Hafer und 360 Grammen Wasser. Bei dem Versuch 45 war das Thier ebenfalls vorher mit Hafer gefüttert worden, und es verzehrte auch während desselben 330 Gr. Hafer und 265 Gr. Wasser. Bei den Versuchen 46 und 47 war das Thier auch mit Hafer gefüttert worden, und es bekam während der Versuche im ersten Fall 255 Grammen Hafer und 250 Grammen Wasser, und in dem zweiten Falle 220 Grammen Hafer und 150 Cubic Centimeter Wasser. Bei den Versuchen 48, 49 und 50 war das Thier mit Hafer gefüttert worden. Bei dem Versuch 51 musste das Thier vor dem Versuch 30 Stunden lang hungern, und dieses auch während des Versuchs. Bei dem Versuch 52 wurde das Thier vor und während des Versuchs mit Fleisch gefüttert. Bei dem Versuch 53 war das Huhn vorher mit Hafer gefüttert worden. Bei dem Versuch 54 hatte das Huhn vor dem Versuche 24 Stunden lang hungern müssen. Bei dem Versuch 55 wurde das Thier vor und während des Versuchs mit Fleisch gefüttert. Bei dem Versuch 56 war das Thier mit Fleisch gefüttert worden und es bekam während des Versuchs noch 91 Grammen Fleisch. Bei dem Versuch 57 war das Huhn vor dem Versuche mit Hafer gefüttert worden, und es bekam während des Versuchs noch 112 Grammen Hafer und so viel Wasser als es bedurfte. Bei den Versuchen 58 und 59 war das

Huhn vor dem Versuch mit Hafer gefüttert worden, und es bekam während des Versuchs 58 Grammen Brod, aber für den Versuch 59 musste es 24 Stunden lang vor dem Versuche fasten.

Die Perspirations-Versuche mit *Enten* wurden nur mit einem einzigen Enterich angestellt. Dieses Thier wollte in dem eingeschlossenen Zustande nicht die ihm vorgesetzte Nahrung verzehren, so dass man gezwungen war, sie ihm gewaltsam beizubringen. Ausserdem zeigte sich dieser Enterich während des Versuchs sehr leidend, so dass die gefundenen Zahlen keinen Anspruch darauf machen können, dass sie den Verlauf im normalen Zustande repräsentiren. Das Thier starb auch einige Tage nach dem Versuche. — Die Resultate waren:

Nummer der *Versuche.*	Abgegebener Stickstoff in Grammen.	Sauerstoff in der Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältnisse:	Abgegebener Stickstoff gegen einen Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Ausser C, O und N enthielt die Luft nach dem beendigten Versuche in Procenten an Wasserstoff:	Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde		Dauer der Zeit der Versuche,		Gewicht des Thiers in Grammen,		Unterschied im Gewicht.
					von dem ganzen Thiere:	von einem Kilogr. des Thiers:	Stunden.	Minuten.	beim Beginn des Versuches:	beim Schluss des Versuches:	
60	0,000	0,892	0,0000	—	2,568	1,850	25	—	1458	1307	—151
61	0,674	0,776	0,0141	—	2,011	1,474	23	45	1448	1280	—168
62	0,711	0,693	0,0100	—	1,666	1,382	38	15	1265	1175	— 90
63	0,425	0,738	0,0065	0,82	2,617	1,882	25	—	1426	1426	— 70
64	0,788	0,623	0,0124	—	1,726	1,527	36	45	1133	1133	—

Vor dem Versuche 60 war das Thier mit Brod, Hafer und Wasser versorgt worden. Vor dem Versuch 61 hatte man es mit Stärkemehl und Wasser gefüttert. Vor dem 62 hatte es 24 Stunden lang gefastet. Vor dem Versuch 63 war es reichlich mit Fleisch gepfropft und vor dem Versuch 64 zwei Tage lang mit Schaaffett gefüttert worden.

Mit *kleineren Vögeln* wurden folgende Versuche angestellt:

Nummer der *Versuche.*	Abgegebener Stickstoff in Grammen.	Sauerstoff in der Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältnisse:	Abgegebener Stickstoff gegen einen Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde von dem ganzen Thiere:	Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde von einem Kilogr. des Thiers:	Dauer der Zeit der Versuche, Stunden.	Dauer der Zeit der Versuche, Minuten.	Temperatur.	Gewicht des Thiers in Grammen.	
65	0,082	0,760	0,0400	0,325	13,000	6	20	17°	25	Goldammer: den 25. Oct.
66	0,006	0,690	0,0032	0,244	9,742	7	55	—	25	Derselbe den 4. Nov.
67	0,000	0,796	0,0000	0,314	10,974	6	10	17°	28,6	Kreuzschnabel: den 1. Nov.
68	0,018	0,795	0,0093	0,211	9,595	9	6	18°	22	Sperling.
69	0,008	0,724	0,0040	0,246	14,057	8	—	16°,2	17,5	Eine junge Goldammer: den 19. Nov.

Ungeachtet diese Zahlen bedeutend variiren, so kann man doch daraus ersehen, dass ein Kilogramm von einem kleinen Vogel ungefähr 10 Mal so viel Sauerstoff auf 1 Stunde erfordert, wie bei den grösseren Vögeln, — eine Quantität, welche auch erforderlich zu sein scheint, um ihre Oberfläche in der nothwendigen Temperatur zu erhalten, in so fern die auf die Abkühlung ihren Einfluss ausübenden Neben-Umstände auf diese kleinen Vögel einen grösseren Einfluss haben.

Was die *Amphibien* anbetrifft, so sind Versuche mit Fröschen angestellt worden, sowohl mit den Lungen, als auch mit solchen, denen die Lungen weggenommen worden waren. Ausserdem auch mit Erd-Salamandern und mit Eidechsen. Die Resultate dieser Versuche waren:

Nummer der Versuche.	Abgegebener Stickstoff in Grammen.	Sauerstoff in der Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältnisse:	Abgegebener Stickstoff gegen einen Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde von dem ganzen Thiere:	von einem Kilogr. des Thiers:	Dauer der Zeit des Versuches, Stunden.	Minuten.	Temperatur.	Gewicht des Thiers in Grammen.	
70	0,0005	0,729	0,0009	0,0181	0,063	30	10	15°	288	5 Stück Frösche
71	0,0035	0,698	0,0020	0,0205	0,089	8	45	16°,6	230	5 » »
72	0,0000	0,786	0,0000	0,0250	0,103	7	35	—	243	4 » »
73	0,0020	0,750	0,0108.	0,0134	0,105	13	40	19°	127,5	2 » »
74	0,0024	0,765	0,0130	0,0087	0,047	20	—	17°	185—	2 » » ohne Lungen. Nach beendigtem Versuche waren sie sehr leidend.
75	0,0009	0,709	0,0051	0,0088	0,063	20	—	17°	140	2 » »
76	0,0018	0,795	0,0105	0,0075	0,066	22	40	21°	115	2 » » ohne Lungen.
77	0,0000	0,824	0,0000	0,1160	0,085	23	10	18°,4	189	9 » » Erd-Salamander, den 13. Oct.
78	0,0545	0,733	0,2330?	0,001685	0,0246	138	45	7°,3	68,5	3 » » Eingeschlafene Eidechsen, den 21. März.
79	0,0057	0,717	0,0295	0,00271	0,0646	71	30	14°,8	42	2 » » Eidechsen, etwas erwacht.
80.	0,0046.	0,752	0,0130.	0,0119	0,1916	29	40	23°,4	62	3 » » Eidechsen, d. 15. Mai, schon 1 Monat lang erwacht.

Die Perspiration der Frösche muss sowohl bedeutend variiren nach der Jahreszeit, als auch abhängig sein von der Zeit, welche verflossen ist, nachdem sie eingefangen und über Wasser verweilt haben. Da die Perspiration der Frösche, welchen die Lungen genommen sind, fast dieselbe ist, wie die der Frösche mit Lungen, so unterstützt dieser Umstand die Vermuthung einiger Physiologen, dass die Respiration dieser Thiere hauptsächlich durch die Haut vor sich gehen müsse.

Mit *Insecten* wurden die folgenden Resultate erhalten:

Nummer der *Versuche*	Aus- oder eingeathmeter Stickstoff	Abgegebener Stickstoff gegen einen Theil des verbrauchten Sauerstoffs	Verbrauchter Sauerstoff in Grammen innerhalb einer Stunde von einem Kilogr. des Thiers.	Sauerstoff in der Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1.	Dauer der Zeit der Versuche		Gewicht des Thiers	
	in Grammen.				Stunden.	Minuten.	in Grammen.	
81	+0,0023	0,0066	1,076	0,791	8	5	40,3	41 Stück Erdkäfer.
82	+0,0017	0,0095	0,962	0,825	5	—	37	37 » »
83	—0,0020	0,0100	0,840	0,792	5	40	40,5	18 » Seidenwürmer, im Begriff sich einzuspinnen.
84	+0,000	0,0014	0,687	0,814	7	50	39	18 » » » » » »
85	—0,0027	0,0133	1,170	0,730	4	20	40	42 » » in der dritten Periode.
86	—0,0024	0,0121	—	0,772	5	20	40	41 » » » » » »
87	+0,0002	0,0075	0,1013	0,639	6	30	21	5 » Larven von Seidenwürmern.
88	+0,0024	0,0068	—	—	3	5	102	Regenwürmer.

Am Schluss des Versuchs 86 am 17. July waren 20 Seidenwürmer gestorben. — Ausser den in der Tabelle angeführten Zahlen zeigte die Luft bei dem Versuch 88 einen Gehalt von 0,2 Procent Wasserstoffgas und 0,15 Proc. Kohlenwasserstoff. — Die Perspiration der Regenwürmer scheint der der Frösche sehr analog zu seyn.

Regnault und Reiset gehen hierauf zu einer genaueren Erörterung des Perspirations-Processes über, wenn dieser in einer sehr Sauerstoff-reichen Luft stattfindet, und sie schliessen daraus, dass er darin derselbe ist, wie in der atmosphärischen Luft. Sie haben ferner versucht, den Stickstoff in der atmosphärischen Luft durch Wasserstoff zu ersetzen, und sie fanden, dass auch dann die Perspiration dieselbe ist. Was die Quantität der bei der Perspiration abgegebenen schwefelhaltigen Gase und des Ammoniaks betrifft, so fanden sie, dass beide immer abgegeben wurden, dass aber ihre Quantität so geringe ist, um sie fast für Nichts erklären zu können. Sie haben ferner besondere Versuche angestellt, um die Quantität der Kohlensäure in der Luft zu erforschen, welche ein Thier nur durch Ausdünstung und den Darmkanal abgiebt, und sie fanden dieselbe darin in so geringer Menge, dass sie nur ausnahmsweise $\frac{1}{50}$ von der ganzen Luft betrug, woraus sie den Schluss ziehen, dass die in den vorhin mitgetheilten Tabellen angegebenen Kohlensäure-Gehalte im Wesentlichen als durch die Respiration der Lungen hervorgebracht angesehen werden können. Zuletzt fügen sie hinzu, dass sie wegen der Kostbarkeit der Apparate verhindert worden seyen, die in physiologischer und pathologischer Hinsicht so wichtigen Perspirations-Ver-

suche anzustellen, welche sie mit Menschen auszuführen gewünscht hätten.

Marchand[1]) hat ebenfalls einige Versuche über die Respiration angestellt, hauptsächlich in der Absicht zu erforschen, ob dabei Stickstoff abgegeben werde oder nicht. Er fand dabei, dass im Maximum 1,38 und im Minimum 0,68 Volumen, und als Mittelresultat von 10 verschiedenen Versuchen mit Meerschweinen 0,94 Volumen Stickstoff gegen 100 Volumen ausgeathmeter Kohlensäure abgegeben werden. Ausserdem fand er, dass 109 Volumen Sauerstoff von diesen Thieren eingeathmet werden, wenn sie 100 Volumen Kohlensäure ausathmen. Respirations-Versuche von Marchand.

Als Mittelresultat von 3 Versuchen über die Respiration der Tauben bekam er 0,85 Volumen Stickgas, welche gegen 100 Volumen Kohlensäuregas abgegeben wurden, oder 0,66 Volum Stickgas gegen 100 Volum eingeathmetes Sauerstoffgas.

Roucher und Coulier[2]) haben einige Versuche mit Blut angestellt. Aus ihren Versuchen ziehen sie den Schluss, dass die Einwirkung eines löslichen Körpers und besonders eines Salzes auf die Blutkügelchen auf einer sowohl physikalischen als auch chemischen Ursache beruhe, und dass die Blutkügelchen in Folge ihrer Zusammensinterung aber nicht wegen Mangel an Sauerstoff zerstört werden. Im Uebrigen weise ich auf ihre kurze Abhandlung hin, indem die Resultate, welche sie aus ihren Versuchen ziehen, vielmehr der eigentlichen Physiologie angehören, als dem Kreis der Chemie. Blut.

Chatin und Bouvier[3]) schlagen vor, dass man

1) Journ. für pract. Chemie XLIV, 1.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 377.
3) Compt. rend. XXVI, 171.

Menschenblut mit Ochsenblut oder Schweineblut von bekanntem Fibringehalt vermischt, wenn man den Gehalt an Fibrin im Menschenblut bestimmen will, weil sich das Fibrin in diesem, sonst nur schwierig durch Peitschen ansammeln und abscheiden lässt.

Boussingault[1]) hat den Einfluss untersucht, welchen die Nahrungsstoffe auf die Bildung von Fett im Blute ausüben. Dabei ist er zu dem Resultat gekommen, dass ein solcher Einfluss nicht mit Sicherheit dargelegt werden kann, so wie auch, dass das Fett in dem Blute der Thiere vorkommt, selbst wenn diese eine Nahrung bekommen haben, worin kein fetter Körper enthalten ist, und selbst wenn das Thier hat 36 Stunden lang hungern müssen. Er fand in einem Theil Blut von

Tauben, welche 3 Wochen alt und mit Stärke gefüttert waren	0,0021 Th. Fett.
— welche 3 Wochen alt und mit Eiweiss gefüttert waren	0,0043 — —
— welche 3 Wochen alt waren und 36 Stunden gefastet hatten	0,0043 — —
— welche 1 Monat alt und mit Stärke gefüttert waren	0,0046 — —
— welche 1 Monat alt und mit Eiweiss gefüttert waren	0,0055 — —
— welche 1 Monat alt und mit Schmalz gefüttert waren	0,0065 — —
— welche 1 Monat alt waren und 36 Stunden gefastet hatten	0,0036 — —
— welche 1 Monat alt waren und 36 Stunden gefastet hatten	0,0070 — —
Enten, welche mit Stärke gefüttert waren	0,0042 — —

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 460.

Esten, welche mit Eiweiss und Leim gefüttert waren 0,0044 — —
— welche mit Nüssen gefüttert waren 0,0049 — —
— welche 36 Stunden lang gefastet hatten 0,0034 — —

Metalle im Blute.

Millon[1]) hat von Neuem den von einigen Physiologen bemerkten Umstand zur Sprache gebracht, dass Metalle im Blute vorkommen sollen, und er gibt an, dass in der Asche von Menschenblut nicht so unbedeutende Spuren von Mangan, Blei und Kupfer enthalten seyen. Melsens[2]) hat darauf das Vorkommen dieser Metalle, sowohl im Menschenblute als auch in jedem anderen Blute ganz und gar in Abrede gestellt, mit dem Bemerken, dass Millon nicht die nöthigen Vorsichtsregeln beobachtet hätte, um sich sicher zu stellen, dass diese Metalle nicht von den angewandten Reagentien oder dem Operationsgefässe hätten hinzukommen können. Darauf hat Millon[3]) jedoch erwiedert, dass er sich nicht durch Melsens Einwurf völlig überzeugen könne. — Deschamps[4]), welcher seinerseits auch Kupfer im Blute gefunden hat und erklärt, dass er alle Vorsichtsregeln beachtet habe, um eine solche Einmischung durch die Reagentien u. s. w. zu vermeiden, giebt an, dass Kupfer in allen Gewächsen enthalten sey, weil jede Alluvial-Erde eine geringe Quantität davon enthalte, und dass der in Thieren vorhandene Gehalt an Kupfer seinen Ursprung von den Pflanzen habe.

1) Compt. rend. XXVI, 41.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 358.
3) Daselbst XXIII, 508.
4) Compt. rend. XXVI, 102. XXVII. 389.

Enderlin[1]) hat die Zusammensetzung der Asche untersucht, welche beim Verbrennen des Bluts und Fleisches von einigen Thieren erhalten wird, nämlich von der Gans, dem Huhn, der Taube, Ente, dem Sperling, Frosch und unter den Fischen von Perca fluviatilis.

Eiweiss der Fische.

Baumhauer[2]) hat das lösliche Eiweiss von Fischen untersucht. Er wandte dazu das von Merlangus vulgaris (Gadus Merlangus) und Rhombus barbatus (Pleuronectes Rhombus) an. Die Fleischmasse dieser Fische wurde zerhackt, mit kaltem Wasser ausgezogen und die filtrirte Wasserlösung bei + 50° coagulirt. Die coagulirte Masse wurde dann mit siedendem Wasser behandelt, darauf mit Alkohol und Aether, und dann getrocknet.

Das so dargestellte Eiweiss von Merlangus vulgaris liess beim Verbrennen 0,5 Procent Asche zurück, welche sich frei von Phosphor herausstellte. Der Gehalt an Schwefel betrug als Mittel von drei Versuchen 1,314 Procent.

Das Eiweiss von Rhombus barbatus gab 1,0 Proc. Asche, und es enthielt 0,72 Procent Phosphor und 1,03 Procent Schwefel. Es wurde in Essigsäure aufgelöst, die Lösung so mit Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit noch sauer blieb, der Niederschlag abfiltrirt, mit siedendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen, bei + 120° getrocknet und analysirt, wobei er folgende Resultate gab:

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 304.
2) Journ. für pract. Chem. XLV, 120.

	Gefunden				Berechnet
C^{360}	54,44	54,34	—	—	54,67
H^{282}	7,03	7,07	—	—	7,11
N^{44}	15,93	16,01	15,51	15,67	15,57
S^{4}	1,66	1,54	1,48	—	1,62
O^{104}	—	—	—	—	21,03,

wonach Baumhauer, entsprechend der Ansicht von Mulder, dass ein Sulfamid darin enthalten ist, die Formel $10C^{36}H^{27}N^{4}O^{10} + 4(SNH^{2} + \dot{H})$ dafür berechnet.

Wurde das zuerst erhaltene Coagulum bei $+ 90^{0}$ in schwacher Kalilauge aufgelöst, dann Luft in die Lösung eingeleitet und nun 48 Stunden lang ruhig stehen gelassen, so erhielt er durch im Ueberschuss hinzugesetzte Essigsäure einen Niederschlag, welcher, nachdem er mit siedendem Wasser, Alkohol und Aether behandelt und bei $+ 120^{0}$ getrocknet worden war, nicht im Geringsten mehr durch essigsaures Bleioxyd auf Schwefel reagirte, wenn er von Neuem in Kali aufgelöst und damit vermischt wurde. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{720}	54,57	54,83	54,65	—	54,70
H^{560}	6,95	7,00	6,96	—	7,06
N^{80}	14,68	14,59	—	—	14,16
S^{6}	1,21	1,00	0,93	1,24	1,21
O^{226}	—	—	—	—	22,87,

und da er darin die Gegenwart von dithioniger Säure annimmt, so berechnet er danach die Formel $20(C^{36}H^{27}N^{4}O^{10} + \dot{H}) + 3\ddot{S}$ dafür.

Bernard und Barreswill[1]) geben an, in der Leber einen Gehalt an Zucker gefunden zu haben, Leber. Zucker darin.

1) Compt. rend. XXVII, 514.

wiewohl in einem unkrystallisirbaren Zustande, und sie erklären daher dieses Organ für das einzige in dem thierischen Organismus, welches Zucker im normalen Zustande enthalte. Aus diesem Zucker haben sie Alkohol dargestellt.

Galle. Ochsengalle.

Strecker[1]) hat in Liebig's Laboratorium die Ochsengalle einer genaueren chemischen Untersuchung unterworfen, und er ist dabei zu Resultaten gekommen, welche in vollkommenem Widerspruch mit denen stehen, welche Berzelius und Mulder erhalten haben. Ueberzeugt, dass zukünftige Untersuchungen das Rechte und Wahre bestätigen und der Wissenschaft erhalten werden, will ich hier versuchen, Strecker's Untersuchungsweise, Beobachtungen, Schlüsse und Ansichten über die Arbeiten seiner Vorgänger unpartheiisch vorzulegen.

Strecker begann damit, die von Plattner entdeckte *krystallisirte Galle* darzustellen, dadurch, dass er die Ochsengalle zuerst im Wasserbade und darauf im Oelbade verdunstete, und den Rückstand bei + 120° eintrocknete. Der Rückstand wurde dann in absolutem Alkohol aufgelöst und die Lösung, ohne sie vorher zu entfärben, mit Aether vermischt, wodurch sich eine syrupförmige und pflasterähnliche, sehr gefärbte Masse abschied, welche allmälig in eine Krystallmasse überging, und wenn dann mehr Aether zu der Lösung gesetzt wurde, so wurde noch mehr von den so gebildeten nadelförmigen Krystallen erhalten, welche weniger gefärbt waren. Die Krystalle wurden mit einem Gemisch von 10 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether gewaschen, stark ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Diese Krystalle ent-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 1, und LXVII, 1.

halten nur eine unbedeutende Quantität von Kochsalz, wenigstens wird ihre Lösung in Wasser nur schwach opalisirend, wenn man salpetersaures Silberoxyd dazu setzt. Sie enthalten 60,5 — 60,6 Procent Kohlenstoff und 8,63 — 8,67 Proc. Wasserstoff. Die Quantität von schwefelsauren Salzen, welche in ihrer Asche enthalten ist, variirt zwischen 14,0 — 15,1 Procent von dieser, und sie ist grösstentheils schwefelsaures Natron mit einer nur unbedeutenden Menge von schwefelsaurem Kali. Von Ammoniak enthalten die Krystalle nur eine Spur. Ihr Gehalt an Schwefel beträgt 2,5 — 2,7 Procent und der an Stickstoff 2,8 Proc. Ihre Lösung in Wasser wird fast vollständig durch basisches essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen, und wird dieser Bleiniederschlag durch kohlensaures Natron, Kali oder Ammoniak zersetzt, so kann man, wenn man die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, die trockne Masse mit absolutem Alkohol behandelt, und die gebildete Lösung mit Aether vermischt, von Neuem Krystalle erhalten. Man sieht jedoch, dass sowohl diese Krystalle, als auch die, welche unmittelbar aus der Galle bereitet werden, ein Gemenge von Krystallen mit einem amorphen Körper sind. Die auf diese Weise bereitete „krystallisirte Galle" besteht also nicht aus einer einzigen Verbindung, sondern sie wird von Natronsalzen von zwei Säuren ausgemacht, welche beide Stick-stoffhaltig sind, und wovon die eine zugleich auch Schwefel enthält. Die Schwefelfreie Säure ist die von Gmelin sogenannte *Cholsäure*, und die Schwefel-haltige ist von Strecker *Choleinsäure* genannt worden. Die Natronsalze dieser Säuren bilden den Hauptbestandtheil der Ochsengalle.

Setzt man Schwefelsäure zu der Lösung der Kry-

stalle in Wasser, so entsteht im Anfange kein Niederschlag, aber dieses findet statt, wenn man das Zusetzen der Säure fortsetzt. Unterbricht man das Zusetzen der Schwefelsäure, sobald eine geringe Trübung entstanden ist, so bilden sich im Laufe einiger Stunden sternförmig zusammen gruppirte Nadeln, gemengt mit einigen ölartigen Tropfen. Wäscht man das Abgesetzte auf einem Filtrum mit kaltem Wasser, so lösen sich die Oeltropfen auf, und aus dem Waschwasser scheidet sich in einigen Tagen ein harzartiger Niederschlag ab, während auf dem Filtrum eine schneeweisse, voluminöse Krystallmasse bleibt, welche man durch Pressen von Wasser befreit. Behandelt man diese Masse mit siedendem Wasser, so zieht dieses *Cholsäure* aus, welche daraus beim Erkalten auskrystallisirt, während ein anderer Theil davon, die *Paracholsäure* ungelöst bleibt.

Cholsäure. Die Cholsäure bildet feine weisse Nadeln, welche unter einem Mikroscope selbst bei einer 300fachen Vergrösserung keine bestimmte Krystallform zeigen. 100 Theile kaltes Wasser lösen davon 3,3 und 1000 Theile kaltes Wasser 8,3 Theile auf. Ihre Lösung in Wasser schmeckt süss und bitter, röthet Lackmus, und wird nicht durch Säuren, Sublimat, salpetersaures Silberoxyd und neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt. Basisches essigsaures Bleioxyd bildet darin aber einen Niederschlag. Sie löst sich leicht in Alkohol, und beim Verdunsten dieser Lösung in der Wärme bekommt man eine harzartige Masse, welche nicht wieder vollständig in den krystallinischen Zustand zurückgeführt werden kann. Vermischt man die Lösung in Alkohol mit Wasser, bis sie sich milchig trübt, so kann man sie vollständig filtriren, aber nach einiger Zeit setzen sich nadelförmige Krystalle daraus ab, worauf sich

die Flüssigkeit vollkommen klärt. Vom Aether wird diese Säure wenig aufgelöst, inzwischen wird doch sehr viel Aether erfordert, um sie aus ihrer Lösung in Alkohol, selbst wenn diese concentrirt ist, auszufällen. Von concentrirter kalter Schwefelsäure, so wie auch von Salzsäure und Essigsäure wird sie reichlich aufgelöst, und sie krystallisirt aus der letzteren beim Verdunsten. Kocht man die concentrirten Lösungen derselben in Mineralsäuren, so scheiden sich Oeltropfen daraus ab. Von Ammoniak, Kali, Natron, und Barytwasser wird sie reichlich aufgelöst, und werden die Lösungen mit Säure vermischt, so bildet sich ein harzähnlicher Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in eine dem Wawellit ähnliche Krystallmasse verwandelt. Die Verwandlung der Cholsäure in den krystallinischen Zustand geschieht jedoch rascher, wenn man Aether zusetzt, wodurch auch die amorphen Salze derselben in dem krystallinischen Zustand versetzt werden. Die Lösung der Cholsäure in Wasser wird nicht durch die Salze von Kalk, Baryt, Strontian und Talkerde gefällt; aber neutrales essigsaures Bleioxyd giebt einen flockigen Niederschlag, und basisches essigsaures Bleioxyd bildet darauf einen neuen Niederschlag in der abfiltrirten Flüssigkeit. Eisenchlorid giebt einen gelben und salpetersaures Silberoxyd einen gallertartigen Niederschlag. Alle cholsauren Salze lösen sich in Alkohol auf. Strecker's Cholsäure ist mit der von Gmelin, aber nicht mit der von Berzelius identisch.

Nach dem Ausziehen der Cholsäure mit warmem Wasser bleibt die *Paracholsäure* ungelöst zurück in Gestalt von perlmutterglänzenden Blättern, welche unter einem Mikroscope als sechsseitige Tafeln erscheinen. Die Paracholsäure unterscheidet sich nur Paracholsäure.

durch ihre Unlöslichkeit in Wasser von der Cholsäure. Sie löst sich in Alkohol, wobei sie aber in Cholsäure übergeht. Setzt man eine Säure zu der Lösung eines paracholsauren Salzes, so entsteht ein Niederschlag, der sowohl Cholsäure als auch Paracholsäure enthält. Kocht man die Cholsäure mit Wasser, so geht sie theilweise in Paracholsäure über. —

Aus der Galle hat Strecker direct ein Gemenge von diesen beiden Säuren auf folgende Weise dargestellt: der Niederschlag, welcher durch neutrales essigsaures Bleioxyd hervorgebracht wird, wird mit siedendem Alkohol behandelt und die gebildete concentrirte Lösung noch warm filtrirt, worauf beim Erkalten ein Theil des Bleisalzes daraus auskrystallisirt. Die noch warme Lösung wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und mit warmem Wasser gewaschen, welches man in die Alkohollösung tropfen lässt, wodurch sich diese trübt und nach einigem ruhigen Stehen eine weisse Krystallmasse absetzt, aus welcher Cholsäure durch siedendes Wasser ausgezogen wird, während Paracholsäure ungelöst zurückbleibt. Auf diese Weise hat Strecker aus 10 Ochsengallen 13,5 Grammen von dem Gemisch dieser beiden Säuren erhalten. —

Cholsäure und Paracholsäure geben beide mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure die von Plattner entdeckte schöne purpurrothe Farbe, welche die Reaction auf Galle ist.

Cholsäure und Paracholsäure enthalten beide keinen Schwefel. Sie sind beide gleich zusammengesetzt und entsprechen der Formel $C^{52}H^{42}NO^{11} + \dot{H}$. Die Cholsäure gab bei der Analyse:

	Gefunden						Berechnet
C^{52}	67,31	67,26	66,97	66,88	67,07	66,80	67,10
H^{43}	9,35	9,36	9,38	9,22	9,35	9,28	9,25
N	3,23	—	—	—	—	—	3,01
O^{12}	20,11	—	—	—	—	—	20,64,

und die Paracholsäure lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden			Mittel [1])	Berechnet
C^{52}	67,18	67,40	67,31	67,13	67,10
H^{42}	9,24	9,29	9,32	9,31	9,25
N	2,73	—	—	2,98	3,01
O^{12}	30,85	—	—	20,58	20,64.

Setzt man eine starke Natronlauge oder einen Ueberschuss von concentrirtem kohlensauren Natron zu einer Lösung von Cholsäure in Natron, so scheidet sich *cholsaures Natron* als eine amorphe Masse daraus ab. Am besten wird das cholsaure Natron dadurch bereitet, dass man die Cholsäure in kohlensaurem Natron auflöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, das cholsaure Natron mit Alkohol auszieht, und die Lösung in Alkohol mit Aether vermischt, worauf sich das Natronsalz allmälig in sternförmig gruppirten weissen Nadeln daraus absetzt, welche vollkommen wie die „krystallisirte Galle" aussehen. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser, aber es löst sich weniger in absolutem Alkohol. Aus seiner Lösung in Wasser setzt es sich beim Verdunsten amorph ab. Beim Erhitzen schmilzt es, verbrennt dann mit russender Flamme, und lässt dabei einen alkalisch reagirenden Rückstand zurück, der eine bedeutende Menge von cyansaurem Natron enthält. Das bei + 100°

1) Dieses Mittel ist aus den Analysen sowohl der Cholsäure als auch der Paracholsäure genommen worden.

getrocknete Salz wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{52}	63,85	63,78	—	64,06
H^{42}	8,71	8,77	—	8,62
N	—	—	—	2,87
O^{11}	—	—	—	18,09
$\dot{N}a$	6,14	6,16	6,21	6,36,

welche Resultate der Formel $\dot{N}aC^{52}H^{42}NO^{11}$ entsprechen.

Das *Kalisalz* ist dem Natronsalz vollkommen ähnlich, aber es ist nicht genauer untersucht worden.

Das *Ammoniumoxydsalz* setzt sich in nadelförmigen Krystallen ab, wenn man trocknes Ammoniakgas in eine Lösung von Cholsäure in absolutem Alkohol leitet. Setzt man Aether zu der Alkohollösung, so bildet sich das Salz leichter. Es ist vollkommen den beiden vorhergehenden Salzen ähnlich. Kocht man seine Lösung in Wasser, so giebt es Ammoniak ab; dasselbe findet auch statt, wenn man die Lösung des Salzes im luftleeren Raume verdunstet.

Die Cholsäure löst sich leicht in Barytwasser, und der dann gebildete *cholsaure Baryt* scheidet sich als eine weisse amorphe Masse ab, wenn man die Lösung verdunstet, nachdem vorher der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt und der kohlensaure Baryt abfiltrirt worden ist. Auch beim Verdunsten seiner Lösung in Alkohol scheidet sich dieses Salz ebenfalls amorph ab. Die Lösung dieses Salzes in Wasser schmeckt süss und bitter. 1000 Theile Wasser von + 15° lösen 162 Theile von diesem Salz auf. Das bei + 100° getrocknete Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{52}	58,43	58,21	58,17	58,60
H^{42}	8,00	8,10	8,07	7,88
N	—	—	—	2,63
O^{11}	—	—	—	16,54
Ba	14,31	14,41	14,34	14,35.

Die *Cholsäure wird durch Kochen mit Kali oder Baryt* auf einerlei Weise zersetzt. Kocht man sie 12 — 24 Stunden lang mit concentrirtem Barytwasser, so bemerkt man allerdings fortwährend eine Entwickelung von Ammoniak; aber diese ist höchst unbedeutend und rührt von einer Zersetzung des Glycocolls her. Die Cholsäure zersetzt sich nämlich durch die Einwirkung des Baryts in Glycocoll (= Leimzucker) und in eine andere neue Säure, die *Cholalsäure*, welche mit dem Baryt in Verbindung tritt. Beim Erkalten krystallisirt der cholalsaure Baryt aus, den man dann mit kaltem Wasser, worin er schwerlöslich ist, abwäscht und nun mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, welche die Cholalsäure als einen harzartigen Niederschlag abscheidet. Man reinigt diese Cholalsäure dann durch Umkrystallisiren mit Alkohol, und zeigt sie sich gefärbt, so behandelt man sie mit Aether, welcher vorzugsweise den Farbstoff auszieht. Aus der Lösung, woraus der cholalsaure Baryt auskrystallisirt ist, wird, nachdem vorher Kohlensäure hineingeleitet und der dadurch abgeschiedene kohlensaure Baryt abfiltrirt worden, noch ein wenig Cholalsäure durch Salzsäure und darauf der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt. Die nun in der Lösung vorhandene Salzsäure und Schwefelsäure werden durch Kochen mit Bleioxydhydrat daraus abgeschieden und hierauf das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Beim Verdunsten der von Schwe-

Zersetzungs-Producte der Cholsäure.

felblei abfiltrirten Flüssigkeit wird das Glycocoll krystallisirt erhalten, dessen Zusammensetzung $=C^4H^5NO^4$ durch Analyse ausser Zweifel gesetzt wurde.

Cholalsäure. Die auf die angeführte Weise dargestellte Cholalsäure krystallisirt meistens in Tetraedern oder Quadratactaëdern, welche farblos, glasglänzend und spröde sind. In trockner Luft verlieren sie Wasser und werden dadurch undurchsichtig. Ihr Geschmack ist bitter und etwas süss. Sie lösst sich in 750 Theilen siedendem und 4000 Theilen kaltem Wasser. Von siedendem Alkohol wird sie leicht aufgelöst; 1000 Theile Alkohol von 70 Procent lösen dagegen nur 48 Theile davon auf. 27 Theile Aether lösen 1 Theil Cholalsäure auf. Die aus Aether in schiefen rhombischen Tafeln hrystallisirte Säure verwittert nicht in der Luft. Die aus Alkohol krystallisirte Säure verlor durch Trocknen bei + 100° bei drei Versuchen 9,94 10,1 und 9,94 Procent Wasser, und die so getrocknete Säure wurde dann zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{48}	70,54	70,49	69,91	70,59
H^{40}	9,84	9,90	9,70	9,80
O^{10}	19,62	19,61	20,39	19,61,

wonach sich herausstellt, dass die krystallisirte Säure nach der Formel $C^{48}H^{40}O^{10} + 5\dot{H}$ zusammengesetzt ist, nach welcher Formel der berechnete Wassergehalt 9,9 Procent beträgt. Nach dem Trocknen bei + 100° kann sie bis zu + 170° erhitzt werden, ohne dass sie noch Wasser abgiebt oder dass sie sich auf irgend eine Weise zersetzt. Die Cholalsäure so wie sie in ihre Salze eintritt, ist also nach der Formel $C^{48}H^{39}O^9$ zusammengesetzt.

Die aus Aether krystallisirte Säure wird nach der damit ausgeführten Analyse von $C^{48}H^{40}O^{10} + 2\dot{H}$

usgemacht. Aber diese Säure verliert durch Erhitzen bis zu + 100° nur 1 Atom Wasser, und das zweite Atom geht daraus erst bei + 130° vollständig weg. Lässt man die Cholalsäure aus einem Alkohol krystallisiren, dem man Wasser zugesetzt hat, so schiesst ie mit demselben Wassergehalt an, so dass sie benfalls der Formel $C^{48}H^{40}O^{10} + 2\dot{H}$ entspricht. iese Säure verliert bei + 100° ebenfalls nur 1 Atom asser und das zweite Atom erst bei + 140°, in- n sie bei dieser Temperatur schmilzt und eine gelbe be bekommt. — Nach diesen Umständen will es einen, wie wenn die Cholalsäure in drei verschie- en Verhältnissen existiren könnte.

)ie Cholalsäure löst sich reichlich in kaustischen in der Wärme auch in kohlensauren Alkalien Beim Verdunsten in der Wärme krystallisiren alze, aber beim freiwilligen Verdunsten bleiben norph und firnissähnlich zurück. Aus Alkohol llisiren sie. Die Lösung des cholalsauren Kali's asser, welche ungefähr 3 Procent Cholalsäure , wird nicht durch Chlorbarium gefällt, aber lorcalcium giebt sie einen kleisterähnlichen Nie- ag, der durch einen Zusatz von Aether kry- ch wird. Durch essigsaures Kupferoxyd ent- n blauweisser, mit einer Manganoxydullösung ckig krystallinischer, mit Quecksilberchlorid, saurem Quecksilberoxydul und mit salpeter- Silberoxyd ein weisser Niederschlag, der sich n theilweise auflöst. Alle cholalsauren Salze h im Sieden auf, sie schmecken bitter und ss. Mit Zucker und concentrirter Schwefel- rden sie beim Erwärmen violett.

holalsaure Kali wird in Nadeln krystallisirt

erhalten, sowohl durch Verdunsten seiner Lösung in Alkohol, als auch wenn man diese mit Aether vermischt. Das bei + 100° getrocknete Salz kann bis zu + 150° erhitzt werden, ohne dass es sich verändert. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{48}	63,98	63,90	64,56
H^{39}	8,79	8,73	8,74
O^{9}	16,05	16,85	16,14
$\dot{K}$	11,18	10,52	10,56,

wonach es der Formel $\dot{K}C^{48}H^{39}O^{9}$ entspricht.

Das *Natronsalz* ist dem Kalisalze ähnlich.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird auf dieselbe Weise erhalten, wie das Kalisalz. Es verliert Ammoniak, sowohl wenn man seine Lösung kocht, als auch wenn man das trockne Salz in der Luft liegen lässt.

Das *Barytsalz* setzt sich beim Verdunsten in Gestalt einer seideglänzenden, warzenähnlichen, krystallinischen Kruste ab. Es löst sich in 30 Theilen kaltem und 23 Theilen siedendem Wasser auf. Viel leichter ist es in Alkohol auflöslich. Leitet man Kohlensäuregas in die Lösung desselben sowohl in Wasser als auch in Alkohol, so wird es zersetzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{48}	60,25	59,94	60,02	—	60,58
H^{39}	8,32	8,21	8,24	—	8,20
O^{9}	—	—	—	—	15,15
$\dot{B}a$	15,94	16,20	16,07	16,04	16,07.

Das *Kalksalz* = $\dot{C}aC^{48}H^{39}O^{9}$, gab bei der Analyse $\dot{C}a$ = 6,64, während die Rechnung 6,56 fordert. Es scheidet sich krystallinisch ab, wenn man Aether bei seiner Bereitung anwendet. Es löst sich wenig in kaltem aber leichter in warmem Wasser.

Das Verhältniss der Cholalsäure zur Cholsäure ist lso aufs Genaueste dem der Benzoësäure zur Hip- ursäure analog. Das Glycocoll, welches sowohl beim ochen der Cholsäure als auch der Hippursäure mit kalien hervorgebracht wird, bildet sich nämlich in iden Fällen dadurch, dass sich die Elemente von 2 men Wasser mit dem von den Säuren abgeschie- len Körper = $C^4H^5NO^2$ vereinigen wie das fol- de Schema ausweist:

$H^{45}NO^{12} - C^{48}H^{40}O^{10} = C^4H^5NO^2$
olsäure   Cholalsäure $\Big\}$ $C^4H^5NO^2 + 2\dot{H} =$
$H^9NO^6 - C^{14}H^6O^4 = C^4H^5NO^2$ $\Big\}$ $C^5H^5NO^4$
ursäure   Benzoesäure   (Glycocoll)

lie Cholsäure löst sich leicht in Salzsäure und in efelsäure selbst in der Kälte auf, und sie wird is durch Wasser wieder abgeschieden. Erhitzt dagegen die Lösung bis zum Sieden, so trübt ch bald und setzt einige ölartige Tropfen ab, im Erkalten erstarren und harzähnlich werden. so abgeschiedene Körper löst sich leicht in n und diese Lösung giebt mit den Salzen von und Kalk flockige Niederschläge. In Folge ei- Analysen auf den Gehalt an Kohlenstoff und stoff in den Verbindungen der abgeschiedenen mit Baryt, wobei ungleich langes Kochen der re mit der Mineralsäure stattgefunden hatte, ecker der Ansicht, dass dabei verschiedene ge Säuren gebildet werden könnten, welche ch ihre geringeren Wassergehalte von der e verschieden seyen, und dass also dabei von folgenden Zusammensetzungen:

$^{52}H^{43}NO^{12} - 2\dot{H} = C^{52}H^{41}NO^{10}$ und

$^{2}H^{43}NO^{12} - 4\dot{H} = C^{52}H^{39}NO^{8}$

werden könnten. Setzt man das Kochen

noch länger fort, so wird das zuerst abgeschiedene ölartige und weiche Harz in der siedenden Flüssigkeit fest, die Löslichkeit desselben in Alkohol nimmt dabei zu und die Löslichkeit in Aether ab. Ausserdem bildet sich dabei das von Berzelius sogenannte Dyslysin. Das in Alkohol leichter lösliche aber in Aether schwerer löslich gewordene neu gebildete Product ist ebenfalls eine harzartige Säure, welche viele Aehnlichkeit mit Demarçays *Choloidinsäure* und Berzelius' *Fellinsäure* hat.

Choloidinsäure. Die Choloidinsäure [1]) ist fest, weiss mit einem Stich ins Gelbe, lässt sich pulverisiren, schmilzt in siedendem Wasser, ohne sich bemerkbar darin aufzulösen. Nach dem Trocknen schmilzt sie erst bei + 150°. Sie löst sich leicht in Alkohol, aber unbedeutend in Aether, weshalb sie am besten dadurch gereinigt wird, dass man sie durch Aether aus ihrer Lösung fällt, dann wieder in Alkohol löst und aus diesem durch Wasser niederschlägt. Sie treibt beim Erwärmen Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus. Ihre Salze von Alkalien lösen sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol auf, aber sie sind unlöslich in Aether. Die schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden die Base aus ihren Salzen ab. Ihre Salze schmecken bitter aber nicht süss. Durch Verdunsten der Lösungen der löslichen Salze sowohl in Wasser als auch in Alkohol werden sie als gummiartige Massen erhalten. Ihre Lösung in Ammoniak verliert durch Kochen einen Theil des Ammoniaks und wird dadurch sauer. Mit Erden und Metalloxyden bildet sie unlösliche oder schwer lösliche Ver-

1) Die Choloidinsäure scheint sich auch durch längeres Kochen der Cholalsäure mit Salzsäure zu bilden.

bindungen, welche sich alle in Alkohol auflösen. Die bei + 100° und 120° getrocknete Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{48}	71,92	71,98	72,18
H^{59}	9,78	9,80	9,77
O^{9}	18,30	18,22	18,05.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C^{48}H^{59}O^{9}$.

Nach der Analyse ihres Barytsalzes, welches dadurch dargestellt wurde, dass man Barytwasser zu einer Lösung der Säure in Alkohol setzte, und den zur Trockne verdunsteten Rückstand in Alkohol löste, zeigte sich dieses Salz zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{48}	60,40	60,58
H^{59}	8,32	8,20
O^{9}	15,21	15,15
$\dot{B}a$	16,07	16,07,

welche Resultate der Formel $\dot{B}aC^{48}H^{59}O^{9}$ entsprechen, wonach also die freie Säure bei ihrer Vereinigung mit Basen kein Wasser abgiebt. Man sieht ferner daraus, dass die cholalsauren und choloidinsauren Salze einerlei Zusammensetzung haben.

Verdunstet man die saure Flüssigkeit, woraus die Choloidinsäure abgeschieden worden ist, bis zur Trockne, so erhält man einen krystallinischen Rückstand von salzsaurem Glycocoll, woraus das Glycocoll rein erhalten werden kann, wenn man die Verbindung mit Bleioxyd kocht, aus der filtrirten Flüssigkeit das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff niederschlägt, und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, worauf dann das Glycocoll daraus anschiesst. Bei der Zersetzung der Cholsäure in Choloidinsäure und in

Glycocoll wird Wasser gebunden, wie das hier folgende Schema ausweist:

$$C^{52}H^{45}NO^{12} + \dot{H} = C^{48}H^{39}O^{9} + C^{5}H^{5}NO^{4}$$

Cholsäure Choloidinsäure Glycocoll.

Dyslysin. Setzt man das Kochen der aus der Cholsäure gebildeten Choloidinsäure mit starker Salzsäure noch länger fort, so nimmt die Löslichkeit des gebildeten Products in Alkohol und in Ammoniak ab. Hierbei erfährt das Product mehrere Uebergänge, welche jedoch nicht auf bestimmten Stufen erhalten werden konnten. Nach einem anhaltenderen Kochen mit erneuerter Salzsäure wurde zuletzt ein braunes Harz erhalten, welches in der siedenden Flüssigkeit nicht mehr schmolz. Das so gebildete Endproduct wurde auf die Weise gereinigt, dass er es mit Alkohol behandelte, welcher einen bedeutenden Theil davon auflöste und einen Körper ungelöst zurückliess, welcher dem *Dyslysin* von Berzelius ähnlich ist. Dieser Körper löst sich in Aether auf und wird dadurch gereinigt, dass man ihn aus dieser Lösung in Aether durch Alkohol niederschlägt. Kocht man dieses Dyslysin mit Kali, welches in Alkohol aufgelöst worden ist, so löst es sich darin allmälig auf, und aus dieser Lösung kann man dann durch Salzsäure einen Körper ausfällen, der nicht mehr Dyslysin ist, sondern Choloidinsäure. Strecker hat das bei + 120° getrocknete Dyslysin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{48}	77,6	77,3	77,4
H^{36}	9,6	9,6	9,6
O^{6}	12,8	13,1	13,0,

wonach er es mit der Formel $C^{48}H^{36}O^{6}$ repräsentirt. Demnach unterscheidet es sich von der Choloidinsäure

r durch die Elemente von 3 Atomen Wasser, welche
weniger enthält.

Erhitzt man die in Tetraedern krystallisirte Cho-
säure bis zu + 205—210°, so giebt sie 1 Atom
sser ab, wodurch sie in die Choloidinsäure über-
t. Setzt man aber das Erhitzen bis zu + 300°
so gehen noch 3 Atome Wasser weg, und dann
sich Dyslysin daraus gebildet. Erhitzt man Cho-
ure in einer Retorte über einer Spirituslampe, so
ein schwach gelbes Oel über, während in der
e ein geringer kohliger Rückstand bleibt. Das
at ist sauer, löst sich leicht in Aether, und setzt
daraus in amorphem Zustande wieder ab. Es
h auch leicht in Alkalien auf, und die Lösung
it Metallsalzen amorphe Niederschläge.

Cholsäure, welche der Ausgangspunkt für die Choleinsäure.
ist, welche im Vorhergehenden angeführt wor-
l, ist in dem Blei-Niederschlag enthalten, wel-
Ochsengalle durch neutrales essigsaures Blei-
vorgebracht wird. Nachdem dieser Nieder-
filtrirt worden ist, erhält man in der Flüs-
doch noch einen neuen Niederschlag, wenn
nit basischem essigsaurem Bleioxyd versetzt.
ztere Niederschlag enthält ausser basischem
n Bleioxyd auch noch das Bleisalz von einer
en gebildeten Säure, welche Stickstoff und
nthält, und welche von Strecker Cholein-
nnt worden ist. Bei der Analyse des Nie-
bekam derselbe variirende Quantitäten von
enthaltenen Elementen, welche, wie er
m abhängig sind, dass die Quantität von
ren Salz darin gegen die des choleinsau-
ime ungleiche ist. Der Niederschlag ist
im Wasser, aber er löst sich leicht in

siedendem Alkohol. Da es Strecker nicht gelingen wollte, die Choleinsäure im reinen Zustande von der Cholsäure abzuscheiden, um dann von ihrer Zusammensetzung richtige Kenntniss zu erlangen, so suchte er diese durch das Studium der Metamorphosen-Producte aus dem Gemenge derselben zu erreichen. Zu diesem Endzweck zersetzte er den Blei-Niederschlag durch Kochen mit Barytwasser, filtrirte das Bleioxyd ab, kochte die Flüssigkeit mit mehr Barythydrat, fällte den Ueberschuss an Baryt durch Kohlensäure aus, und versetzte die von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure. Der nun durch die Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag wurde in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus er dann wieder in Octaedern auskrystallisirte, und, sowohl aus diesem Verhalten, als auch aus der Analyse der freien Säure und ihres Barytsalzes, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

	Freie Säure			Barytsalz	
	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
C^{48}	70,80	70,59	C^{48}	60,59	60,58
H^{40}	9,96	9,80	H^{39}	8,24	8,20
O^{10}	19,24	19,61	O^{9}	15,07	15,15
			Ba	16,10	16,07

stellte es sich heraus, dass dieser Niederschlag von Cholalsäure ausgemacht wurde. Die durch Salzsäure saure Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, um den Baryt auszufällen, und wurde dann die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleioxyd gekocht, um daraus Salzsäure und Schwefelsäure wegzunehmen, so erhielt Strecker durch Verdunstung derselben Krystalle, welche beim Behandeln mit Salzsäure-haltigem Alkohol einen Körper ungelöst zurückliessen, während ein anderer daraus aufgelöst

wurde. Der in Alkohol gelöste Theil setzte beim Verdunsten salzsaures Glycocoll (Glycin-Chlorammonium nach Berzelius) ab, wogegen der in Alkohol unlösliche Theil beim Umkrystallisiren mit Wasser Krystalle gab, die sich bei der Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff als Taurin herausstellten, indem die Resultate derselben der Formel $C^4H^7NO^6S^2$ entsprachen.

Auf der anderen Seite hat sich Strecker überzeugt, dass Cholalsäure, Taurin und Glycocoll die einzigen Producte sind, welche gebildet werden und welche sich nach dem Kochen mit Barythydrat vorfinden. Nachdem er ausserdem gezeigt hatte, dass Cholsäure in dem ursprünglichen Bleiniederschlage enthalten ist, so nimmt er an, dass Glycocoll und ein Theil von der Cholalsäure auf Kosten der Cholsäure gebildet worden sind, und dass eine andere Portion Cholalsäure und daneben alles Taurin durch eine analoge Zersetzung der in demselben Bleiniederschlage vorhandenen Choleinsäure beim Kochen mit Baryt gebildet worden sind, wie die, welche mit der Cholsäure stattfindet. Er nimmt ferner an, dass das Taurin aus der Choleinsäure auf analoge Weise gebildet werde, wie das Glycocoll aus der Cholsäure, nämlich:

$C^4H^5NO^4 + C^{48}H^{40}O^{10} - 2\dot{H} = C^{52}H^{43}NO^{12}$, und
Glycocoll Cholalsäure Cholsäure

$C^4H^7NO^6S^2 + C^{48}H^{40}O^{10} - 2\dot{H} = C^{52}H^{45}NO^{14}S^2$
Taurin Cholalsäure Choleinsäure

Die auf diese Weise für die Choleinsäure berechnete Formel $= C^{52}H^{45}NO^{14}S^2$ anzunehmen hält er sich um so viel mehr berechtigt, da das Taurin als solches keine salzartige Verbindungen mit Säuren bildet. Hierauf geht Strecker zur Analyse einiger

Salze über, welche zwar Choleinsäure enthalten, die aber nach seiner Erklärungsweise als Verbindungen von cholsauren und choleinsauren Salzen in ungleichen Verhältnissen zu betrachten sind. Berzelius' bilifellinsaure Salze betrachtet er als solche Doppelsalze. Ungeachtet Strecker, wie wir gesehen haben nicht eine Choleinsäure-Verbindung im reinen Zustande darstellen konnte, d. h. welche frei von Cholsäure war, so glaubt er doch die chemischen Charactere der Choleinsäure nach den Reactions-Verhältnissen der gemengten Säuren, so wie auch nach dem Studium der Fischgalle vorlegen zu können, welche letztere Galle hauptsächlich aus choleinsauren Salzen bestehen soll, gemengt mit nur geringen Mengen von cholsauren Salzen. Ausserdem giebt er an, dass wenn man die Lösung der Ochsengalle in Alkohol mit Aether vermischt, der erste Niederschlag reicher an Schwefel, d. h. an Choleinsäure sey, als der darauf folgende, und dass er durch erneuerte Fällungen dieser Art einen Niederschlag hätte erhalten können, welcher viel Choleinsäure enthielt.

Die choleinsauren Salze mit alkalischer Basis lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol auf, aber sie sind in Aether unauflöslich. Sie reagiren nicht auf Lackmus, zerfliessen in feuchter Luft, werden durch eine längere Behandlung mit Aether krystallinisch, schmecken süss und nachher bitter. Ihre Lösungen werden nicht durch Säuren gefällt, selbst nicht durch concentrirte Schwefelsäure. Erhitzt man aber ein solches saures Gemisch, so scheidet sich Choloidinsäure daraus ab, und die Flüssigkeit enthält darauf Taurin. Setzt man starke Kalilauge oder eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali zu einer Lö-

sung von dem Kalisalze, so wird dieses ausgefällt. Mit den Salzen von Kalk, Baryt und Talkerde geben sie keine Fällung, so wie auch nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd, während mit basischem essigsaurem Bleioxyd ein weisser flockiger Niederschlag erhalten wird, der bald in ein Pflaster übergeht, und dieser Niederschlag löst sich sowohl in der Wärme auf als auch in überschüssigem basischem essigsaurem Bleioxyd, aber in der abfiltrirten Flüssigkeit gibt Ammoniak einen neuen Niederschlag. Wird das Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, und verdunstet man die von Schwefelwasserstoff abfiltrirte Lösung der freien Choleinsäure, so zersetzt sie sich, wobei neue Producte gebildet zu werden scheinen. Mit essigsaurem Kupferoxyd bildet sich kein Niederschlag, wird aber dann noch Ammoniak zugesetzt, so erhält man eine blauweisse Fällung, die sich jedoch in überschüssigem Ammoniak wieder auflöst. Salpetersaures Silberoxyd giebt keine Fällung, selbst nicht, wenn noch Ammoniak zugesetzt wird. Eisenchlorid giebt eine Fällung, die sich in mehr Eisenchlorid wieder auflöst. Quecksilberchlorid giebt keine Fällung. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Zinnchlorür geben weisse, flockige Niederschläge. Durch Erwärmen mit Zucker und Schwefelsäure wird eine violette Farbe hervorgebracht.

Galle verschiedener Thiere.

Bensch [1]) hat den Theil der Galle von verschiedenen Thieren untersucht, welcher in Alkohol löslich und also von Schleim u. s. w. befreit worden ist, wobei er besonders den Gehalt an Schwefel berück-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 194.

sichtigte. Von diesem Theil der Gallen gaben 100 Theile in einem bei + 110° getrockneten Zustande:

	Schwefel in Procenten	Asche in Procenten
Ochsengalle	3,78—3,39	—
Schweinegalle	0,30—0,36—0,32.	13,31—12,89—13,61
Hundsgalle	6,20	—
Wolfsgalle	5,03	—
Fuchsgalle	5,21	12,71.

Er hat ferner die bei + 110° getrocknete Galle von einigen anderen Thieren auch auf den Gehalt an anderen Bestandtheilen in Procenten untersucht, und er hat dabei die folgenden Resultate erhalten:

Bestandtheile:	Die Kalbsgalle enthielt		Die Schaafgalle enthielt		Die Ziegengalle enthielt		Die Bärengalle enthielt		Die Hühnergalle enthielt		Die Galle von verschiedenen Süsswasser-Fischen gemengt enthielt	
	in ihrer Ganzheit:	nach Abzug der Asche:	in ihrer Ganzheit:	nach Abzug der Asche:	in ihrer Ganzheit:	nach Abzug der Asche:	in ihrer Ganzheit:	nach Abzug der Asche:	in ihrer Ganzheit:	nach Abzug der Asche:	in ihrer Ganzheit:	nach Abzug der Asche:
Kohlenstoff	55,43	63,82	57,32	64,84	57,28	65,99	57,72	63,02	57,47	64,57	55,98—55,41	64,85
Stickstoff	3,28	3,78	3,94	5,45	Unbestimmt		Unbestimmt		3,51	3,95	2,55— 2,40	2,89
Wasserstoff	7,75	8,92	7,85	8,88	8,21	9,46	8,35	9,12	8,29	9,31	8,05— 8,01	9,34
Schwefel	4,88	5,62	5,71	6,46	5,20	5,99	5,75—5,93	6,38	4,96	5,57	5,58— 5,52	6,46
Sauerstoff	15,51	17,86	13,32	15,37	—	—	—	—	14,78	16,60	— —	16,46
Asche	13,15	—	11,86	—	13,21	—	8,42	—	10,99	—	14,11 —	—

Griffith[1]) hat die Schaafgalle analysirt. Nachdem er sie mit Alkohol und Aether behandelt und durch Blutlaugenkohle entfärbt hatte, fand er darin:

Kohlenstoff	60,07—60,22	Procent.
Wasserstoff	8,97— 8,87	„
Stickstoff	3,97	„
Sauerstoff	20,29	„
Natron	6,32	„
Kochsalz	0,38	„

Taurin. Die Beobachtung von Redtenbacher, welche bereits in einem der vorigen Jahresberichte[1]) mitgetheilt worden ist, dass nämlich das Taurin in Folge seines Verhaltens gegen Kali als *schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak* betrachtet werden kann, ist jetzt von ihm[2]) genauer geprüft worden. Dabei hat er auch über den, in seiner Zusammensetzung mit dem Taurin übereinstimmenden Körper, welcher durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Aldehyd-Ammoniak in Alkohol gebildet wird, vollständigere Nachrichten mitgetheilt. Bei diesem Einleiten erwärmt sich die Flüssigkeit bedeutend, und setzt, wenn man sie beim Beginn einer sauren Reaction erkalten lässt, einen weissen krystallinischen Körper in reichlicher Menge ab, den man sammelt und unter einer Luftpumpe trocknet. Er krystallisirt in prismatischen Nadeln, schmeckt nach schwefliger Säure und nach Aldehyd-Ammoniak, und reagirt sauer. In der Luft verändert er sich allmälig. Bei + 100° wird er unter dem Zutritt der Luft zersetzt, indem er sich zuerst gelb und dann braun färbt, und

1) Phil. Mag. XXXI, 366.
2) Berzelius' Jahresb. XXVII, 621.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 37.

ähnlich wie Taurin riecht. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet	Taurin
C^4	19,08	19,41	—	19,2	19,28
N	11,98	—	—	11,2	11,25
H^7	5,66	5,97	—	5,6	5,73
O^6	—	—	—	38,4	38,04
S^2	25,79	25,30	25,24	25,6	25,70,

welche Resultate mit der Zusammensetzung des Taurins und mit der Formel $C^4NH^7O^6S^2$ übereinstimmen, weshalb Redtenbacher der Ansicht ist, dass er sich von dem Taurin nur dadurch unterscheide, dass die Bestandtheile darin in einem loseren Zustande mit einander verbunden seyen.

Die auf diese Weise gebildete künstliche Verbindung löst sich leicht in Wasser auf, aber beim Verdunsten bildet sie nur wenige Krystalle, indem sie grösstentheils zu einer gummigen Masse eintrocknet. In Spiritus löst sie sich etwas auf, aber nur wenig in Alkohol. Auch wenn starker Alkohol zu einer gesättigten Lösung dieses Körpers in Wasser gesetzt wird, so sinkt er doch nur in Gestalt eines Syrups zu Boden, ohne dass sich Krystalle zeigten, welche sich erst nach längerer Zeit bilden. Vermischt man diesen salzartigen Körper mit einer Säure, so entwickelt sich schweflige Säure und Aldehyd, während ein Ammoniumoxydsalz gebildet wird. Beim Erhitzen mit Kali verhält er sich eben so, wie wenn man Aldehyd-Ammoniak mit Kali erhitzt. Die Salze von Baryt, Blei und Silber geben damit Niederschläge, die sich in Säuren auflösen. Alle Versuche, dieses saure schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak in Taurin zu verwandeln, wollten nicht glücken.

Cholesterin. Cholesterilin.

Setzt man nach Zwenger [1]) Cholesterin zu einer mit ihrer halben Volummenge Wasser verdünnten und bis zu + 60 bis 70° erhitzten Schwefelsäure und darauf noch tropfenweise Schwefelsäure, bis das Cholesterin seine krystallinische Beschaffenheit verloren hat, weich, zusammenhängend und dunkelroth geworden ist, so bilden sich drei neue feste Kohlenwasserstoffe, ohne dass dabei eine Gas-Entwickelung stattfindet. Durch Vermischen mit Wasser entfernt man den grössten Theil der Schwefelsäure, welche ausserdem nichts aufgelöst enthält. Kocht man die Masse dann mit Aether, so löst dieser zwei Körper daraus auf, und lässt einen dritten ungelöst zurück. Zwenger nennt alle drei Producte *Cholesterilin* und er unterscheidet sie dann durch die vorgesetzten Buchstaben a, b und c. Wendet man gleich zu Anfange concentrirte Schwefelsäure an, so bilden sich zwar auch dieselben Kohlenwasserstoffe, aber es findet dann auch eine noch weiter gehende Zersetzung statt, so dass die Masse pechartig wird.

[a]*Cholesterilin* ist der in Aether unlösliche Kohlenwasserstoff. Es hat eine weisse Farbe mit einem Stich ins Gelbe, ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und wenig löslich in Aether, und kann aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung darin beim Erkalten in Krystallen erhalten werden. Es löst sich in flüchtigen Oelen, wird durch Chlor zersetzt und vereinigt sich mit concentrirter Schwefelsäure zu einer weissen harzartigen Masse, welche Verbindung jedoch, wenn die Einwirkung der Schwefelsäure nicht zu lange fortgedauert hatte, durch Wasser wieder zersetzt wird. Es schmilzt bei + 240°

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 5.

und erstarrt amorph. Es wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{32}	88,22	87,29	88,07
H^{26}	12,15	12,04	11,93,

wonach also die Zusammensetzung der Formel $C^{32}H^{26}$ entspricht.

[b] und [c]*Cholesterilin* sind in der Aetherlösung enthalten, welche von dem [a]Cholesterilin abfiltrirt worden ist. Vermischt man diese Lösung mit Alkohol, so schlagen sich beide Körper daraus nieder, während noch unverändertes Cholesterin aufgelöst bleibt. Löst man dann das Gemenge wieder in Aether auf, und lässt man diese Lösung verdunsten, so schiesst daraus das [b]Cholesterilin zuerst in Krystallen an, und die Mutterlauge lässt darauf beim weiteren Verdunsten das [c]Cholesterilin als eine harzartige Masse zurück.

Das [b]*Cholesterilin* ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol, aber es löst sich ziemlich leicht in Aether, woraus es in weissen, glänzenden Blättern anschiesst. Von fetten und flüchtigen Oelen wird es ebenfalls leicht aufgelöst. Es schmilzt bei + 255° und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch, aber es krystallisirt nicht mehr, wenn man es längere Zeit geschmolzen erhalten hat. In seinem Verhalten zu Säuren ist es dem [a]Cholesterilin ähnlich. Bei der Analyse bekam Zwenger folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{22}	88,25	88,33	88,00
H^{18}	12,11	12,25	12,00,

wonach er die Formel $C^{22}H^{18}$ dafür vorschlägt.

Das [c]*Cholesterilin* ist etwas gelb, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in Aether. Von fetten und flüchtigen Oelen wird es leicht auf-

gelöst. Gegen Säuren verhält es sich wie die beiden vorhergehenden Arten. Es schmilzt bei + 127° und erstarrt beim Erkalten amorph. Giebt bei der trocknen Destillation eine bedeutende Menge von einem flüchtigen, aromatisch riechenden Oel, und lässt dabei nur unbedeutend Kohle zurück. Bei der Analyse bekam Zwenger folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{27}	87,98	87,87	88,04
H^{22}	11,96	12,02	11,96,

wonach er dafür die Formel $C^{27}H^{22}$ vorschlägt.

Die für alle diese Cholesterilin-Arten aufgestellten Formeln erklärt Zwenger selbst nur für hypothetische, indem sie alle auch wohl nur einerlei Formel haben könnten. Da man inzwischen für die Aufstellung der Formel für das Cholesterin noch keinen anderen Ausgangspunkt hat, als den Wasserverlust von 2,9 Procent, welchen das krystallisirte Cholesterin abgiebt, wenn man es bei + 100° trocknet, so glaubt Zwenger, dass die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe einige Aufklärung über die richtige Zusammensetzung des Cholesterins geben könne, und dass die von Schwendler und Meissner für diesen Körper aufgestellte Formel = $C^{84}H^{72}O^{5}$ gegen $C^{81}H^{69}O^{5}$ vertauscht werden müsse, wonach die procentische Zusammensetzung die folgende wird:

	Gefunden		Berechnet
	Marchand	Schwendler und Meissner	
C^{81}	83,79	84,12	83,93
H^{69}	11,99	12,03	11,91
O^{5}	4,22	3,85	4,16

Diese Formel = $C^{81}H^{69}O^{5}$ kann dann wiederum als aus $C^{52}H^{86}$ + $C^{22}H^{18}$ + $C^{27}H^{22}$ + $3\dot{H}$ zusammengesetzt betrachtet werden. Das krystallisirte Cho-

lesterin wird dann mit der Formel $C^{81}H^{69}O^{3} + 2\dot{H}$ ausgedrückt, nach welcher Formel der bei + 100° daraus weggehende Wassergehalt 3,0 Procent beträgt.

Harn. Harnstoff aus knallsaurem Ammoniumoxyd.

Gladstone[1]) hat knallsaures Kupferoxyd-Ammoniumoxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und er hat gefunden, dass dabei Harnstoff und Rhodanwasserstoff (Schwefelcyanwasserstoff) gebildet werden. Der Process der Verwandlung wird durch das folgende Schema erklärt:

$$(\dot{C}uC^{2}NO + NH^{4}C^{2}NO) + 3HS = CuS + 2\dot{H}$$
$$+ \underset{\text{Harnstoff}}{C^{2}H^{4}N^{2}O^{2}} + \underset{\text{Rhodanwasserstoff.}}{C^{2}NHS^{2}}$$

Harnstoff im Humor vitreus.

Berzelius hatte angegeben, dass der Humor vitreus in den Augen des Ochsens 1,63 Proc. fester Bestandtheile enthält. Millon[2]) hat nun gefunden, dass diese festen Bestandtheile 20—25 Procent Harnstoff enthalten, und dass in dem Humor vitreus aus den Augen von Menschen und Hunden ebenfalls Harnstoff vorkomme. Diese Entdeckung ist von Wöhler[3]) bestätigt worden, welcher jedoch 50 Kalbsaugen bedurfte, um mit Sicherheit den Harnstoff darin darzulegen.

Quantitative Bestimmung des Harnstoffs.

Die bekannte Eigenschaft des Harnstoffs, dass er sich beim Erhitzen seiner Lösung über 100° in Kohlensäure und in Ammoniak zersetzt, wendet Bunsen[4]) an, um diesen Körper quantitativ zu bestimmen. Da inzwischen die angeführte Zersetzung nur langsam bei + 120° vor sich geht, so schreibt er vor, den Versuch in einem zugeblasenen starken Glas-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 1.
2) Compt. rend. XXVI, 121.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 128.
4) Das. LXV, 375.

rohr bei einer Temperatur von etwa + 220 — 240° vorzunehmen, wobei sie schon in Zeit von einigen Stunden stattfindet. Im Uebrigen hat er sich überzeugt, dass die im Harn vorkommenden anderen Bestandtheile, sowie auch Milch, Eiweiss, Blut, Muskelfaser, Sehnen, Fett, Speichel, Nasenschleim, Harnzucker, Kochsalz, schwefelsaures Natron und phosphorsaures Ammoniak u. s. w. keinen bemerkbaren Einfluss auf die Bestimmung der Quantität des Harnstoffs nach seiner Methode ausüben, dass aber das Kreatin im Harn der einzige Bestandtheil desselben ist, welcher dabei unter Bildung von Sarkosin auch Kohlensäure hervorbringt. Inzwischen ist der Gehalt an Kreatin im Harn so geringe, dass er in diesem Falle ganz vernachlässigt werden kann. Sein Verfahren besteht nun im Folgenden.

Man wiegt 50 — 60 Grammen Harn in eine Digerirflasche und giesst den grösseren Theil davon in eine andere trockne Digerirflasche, und bestimmt das Gewicht der in diese eingegossenen Portion A durch neues Wägen der entleerten Flasche. Die so abgewogene Quantität Harn A wird mit einer concentrirten und mit Ammoniak gesättigten Lösung von Chlorbarium B vermischt, deren Gewicht auf dieselbe Weise bestimmt worden ist. Der dadurch beim Umschütteln sich bildende Niederschlag wird auf einem gewogenen und vorher nicht befeuchteten Filtrum gesammelt, und man lässt dabei 25 bis 30 Grammen von der durch das Filtrum gehenden Flüssigkeit in das noch offene Ende einer starken vorher gewogenen Glasröhre tropfen, in die man vorher etwa 3 Grammen Chlorbarium eingelegt hat. Nachdem das Gewicht der hinein filtrirten Flüssigkeit C bestimmt worden ist, bläst man das Rohr zu. Der vorher auf dem gewogenen

Filtrum gesammelte Baryt-Niederschlag wird ausgewaschen und durch Wägen sein Gewicht b bestimmt. Das Glasrohr wird nun 3 — 4 Stunden lang in einem Oelbade einer Temperatur von + 220 — 240° ausgesetzt, darauf erkalten gelassen, abgesprengt und das Gewicht des darin ausgefällten kohlensauren Baryts k bestimmt. Bezeichnet man dann mit H den Harnstoff, so erhält man die davon in der angewandten Harn-Portion vorhandene Quantität, wenn man die gefundenen Werthe für A, B, C, b und k in die folgende Formel stellt:

$$H = \frac{30,41k\,(A + B - b)}{AC}$$

Millon [1]) hat salpetrigsaures Quecksilberoxydul anzuwenden vorgeschlagen, um den Harnstoff im Harn quantitativ zu bestimmen. Dieses Salz löst sich in schwacher und starker Salpetersäure, ohne zersetzt zu werden. Ist aber Harnstoff vorhanden, so zersetzt sich dieser mit der salpetrigen Säure unter Bildung von Kohlensäuregas und Stickgas. Die sich bildende Kohlensäure wird in kaustischem Kali aufgefangen und gewogen, und wird das Gewicht derselben mit 1,371 multiplicirt, so erhält man die Quantität des Harnstoffs, welcher in der angewandten Harn-Portion enthalten ist. Millon fügt hinzu, dass die Gegenwart von Harnsäure, Hippursäure, Oxalsäure, Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure, Albumin, Harnzucker und Bestandtheile der Galle keinen bemerkbaren Einfluss auf die Zuverlässigkeit des Resultats hätte.

Gleichzeitig hat Millon auch das specif. Gewicht des normalen Menschenharns bestimmt. Dasselbe variirt zwischen 1,0046 und 1,0290, während der procentische Gehalt an Harnstoff gleichzeitig zwischen

1) Compt. rend. XXVI, 119.

0,439 und 3,177 variirt. Der Harn von Kaninchen enthält 0,301 bis 0,614 Procent und der Harn von Hunden 9,208 — 11,109 Proc. Harnstoff. Ausserdem hat Millon auch das specif. Gewicht und den Harnstoffgehalt im Menschenharn bei verschiedenen Krankheiten bestimmt.

Neutrale Salze der Harnsäure.

Bensch[1]) hat in Gesellschaft von Allan die Untersuchungen über einen Theil der neutralen harnsauren Salze fortgesetzt, welche von ihm schon früher[2]) allein angefangen worden waren. Ich will hier der Kürze wegen im Folgenden die wasserfreie Harnsäure $= C^5HN^2O^2$ mit $\overline{U}$ bezeichnen.

Das *neutrale Kalisalz*, $\dot{K}\overline{U}$, wird am leichtesten dadurch dargestellt, dass man eine verdünnte Kalilauge in der Kälte so lange mit in Wasser angerührter Harnsäure vermischt, als sich diese noch darin auflöst. Beim Verdunsten der Lösung tritt während des Kochens in der Retorte ein Zeitmoment ein, bei welchem sich das Salz in feinen Nadeln abscheidet, weshalb man sie dann zur Krystallisation bei Seite stellt. Die Krystalle werden zuerst mit verdünntem und darauf mit stärkerem Alkohol gewaschen. Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz verliert bei + 120° kein Wasser. Es löst sich in 44 Theilen kaltem und 35 Theilen siedendem Wasser. Es wurde auf den Gehalt an $\dot{K}$, C, H und $\overline{U}$ analysirt. Das *saure Kalisalz* erfordert 790 Theile kaltes und 75 Theile siedendes Wasser zur Auflösung.

Das *neutrale Natronsalz* wird eben so wie das Kalisalz dargestellt. Es löst sich in 77 Theilen kaltem und 85 Theilen siedendem Wasser. Das *saure*

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 181.
2) Berzelius' Jahresb. XXVI, 866.

Natronsalz erfordert 1150 Theile kaltes und 122 Theile siedendes Wasser, um aufgelöst zu werden.

Ein *neutrales Ammoniumoxydsalz* scheint nicht zu existiren. Das *saure Salz* bedarf 1600 Theile kaltes Wasser zur Auflösung.

Ein *neutrales Talkerdesalz* scheint, wenigstens in fester Gestalt, ebenfalls nicht zu existiren, denn wenn man den Niederschlag, welcher beim Vermischen des neutralen Kalisalzes mit einem neutralen Talkerdesalze entsteht, mit Wasser kocht, so bleibt immer kaustische Talkerde ungelöst zurück. Das *saure Talkerdesalz* bedarf 3750 Theile kaltes und 160 Theile siedendes Wasser zur Auflösung.

Neutrale harnsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\overline{U}$, ist ein körniges Salz, welches nach dem Trocknen bei + 100° kein Wasser enthält. Es löst sich in 1500 Theilen kaltem und 1440 Theilen siedendem Wasser. Es wurde auf den Gehalt an $\dot{Ca}$, C und H analysirt. Das *saure Kalksalz* löst sich in 603 Theilen kaltem und 276 Theilen siedendem Wasser.

Das *neutrale Strontiansalz* setzt sich in feinen mikroscopischen Nadeln ab. Nach dem Trocknen bei + 100° besteht es aus $\dot{Sr}\overline{U} + 2\dot{H}$. Das Krystallwasser geht bei + 165° daraus weg. Zur Auflösung bedarf es 4300 Theile kaltes und 1790 Theile siedendes Wasser. Es ist auf den Gehalt an $\dot{Sr}$, $\overline{U}$ und $\dot{H}$ analysirt worden. Das *saure Salz* löst sich in 5300 Theilen kaltem und 2300 Theilen siedendem Wasser.

Das *neutrale Barytsalz*, $\dot{Ba}\overline{U} + \dot{H}$, verliert nach dem Trocknen bei + 100° sein Krystallwasser bei + 170°. Das Salz ist körnig, löst sich in 7900 Theilen kaltem und 2700 Theilen siedendem Wasser. Es wurde auf den Gehalt an $\dot{Ba}$, C, H, $\overline{U}$ und $\dot{H}$ analy-

sirt. Das *saure Barytsalz* ist in kaltem und in siedendem Wasser unauflöslich.

Das *neutrale Bleisalz* schlägt sich amorph nieder. Ob es Wasser enthält, ist unsicher geblieben.

Oxydation der Harnsäure durch Kaliumeisencyanid.

Schlieper [1]) hat den Process der Oxydation der Harnsäure durch Kaliumeisencyanid studirt. Wird eine Lösung der Harnsäure in etwas überschüssigem Kali mit Kaliumeisencyanid vermischt, so löst sich dieses letztere darin auf, indem es dabei in Kaliumeisencyanür übergeht. Dabei muss von Zeit zu Zeit kaustisches Kali zugesetzt werden, weil sich sonst saures harnsaures Kali daraus niederschlägt. Man fährt so mit dem abwechselnden Zusätzen von Kaliumeisencyanid und kaustischem Kali fort, bis Salzsäure keinen Niederschlag von Harnsäure mehr hervorbringt. Vermischt man dann die Flüssigkeit, welche schwach nach Ammoniak riecht und freies Kali enthält, so wie auch Kaliumeisencyanür und die aus der Harnsäure entstandenen neuen Körper, mit Schwefelsäure bis zur nicht völligen Neutralisirung, so entwickelt sich Kohlensäure, und beim Verdunsten der Flüssigkeit entweicht fortwährend Ammoniak in Folge einer weiteren Metamorphose der neu gebildeten Körper. Nachdem der grösste Theil des Kaliumeisencyanürs durch Krystallisation abgeschieden worden ist, vermischt man die weiter concentrirte Mutterlauge mit Alkohol, wodurch nun Kaliumeisencyanür und schwefelsaures Kali daraus niedergeschlagen werden. Beim Verdunsten der filtrirten Spiritus enthaltenden Flüssigkeit scheidet sich ein klebriger Syrup ab, welcher nach mehrere Wochen langem ruhigem Stehen ein undeutlich krystallinisches Ansehen bekam.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 214.

Eine andere Portion Harnsäure wurde auf dieselbe Weise behandelt, nur mit dem Unterschiede, dass dabei Essigsäure anstatt Schwefelsäure angewandt wurde. Wenn dann nach dem Auskrystallisiren des Kaliumeisencyanürs die Mutterlauge mit Alkohol versetzt wurde, so bildeten sich keine Krystalle, sondern nur ein Syrup.

Wurde der in Alkohol unlösliche Theil in Wasser aufgelöst und das Kaliumeisencyanür genau mit essigsaurem Kupferoxyd zersetzt, so bildete sich in der abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von Alkohol ein Niederschlag, der sich als neutrales oxalsaures Kali herausstellte.

Der oben angeführte krystallinische Körper wurde durch Umkrystallisiren mit Wasser gereinigt, wobei er in kleinen wasserklaren, glänzenden Prismen anschoss, die sich schwierig in kaltem Wasser und in Spiritus auflösten, aber leicht löslich in warmem Wasser waren. Sie lösten sich auch in Kali auf, die Lösung entwickelte beim Erwärmen Ammoniak und die Flüssigkeit enthielt dann Oxalsäure. Wird eine Lösung dieses Körpers mit Ammoniak vermischt und dann salpetersaures Silberoxyd zugefügt, so entsteht ein weisser Niederschlag. Bei der Analyse gab derselbe folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^4	29,91	30,13	30,37
N^2	35,17	—	35,18
H^3	3,97	4,12	3,79
O^3	—	—	30,66.

Diese Resultate, welche der Formel $C^4N^2H^3O^3$ entsprechen, und die angeführten Reactionen stimmen mit denen des Allantoins überein, wodurch auch die Bildung der Oxalsäure erklärt wird, weil bekanntlich

das Allantoin durch Kochen mit Alkalien in Oxalsäure und in Ammoniak zersetzt wird.

Lantanursäure. Blieb der vorhin erwähnte durch Alkohol gefällte klebrige Syrup an der Luft ruhig stehen, so zerfloss er. Durch Vermischen seiner Lösung in Wasser mit essigsaurem Bleioxyd wurde ein Niederschlag erhalten, welcher den organischen Körper mit Bleioxyd verbunden enthielt, aber worin ein Theil des Bleioxyds in Gestalt einer basischen Verbindung enthalten seyn muss. Die Bleioxyd-Verbindung wurde bei + 100° getrocknet, dann analysirt und die Zusammensetzung des organischen Körpers darin für sich berechnet, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

	Gefunden		Berechnet
C^6	31,40	31,31	31,03
N^2	23,89	23,89	24,13
H^4	3,60	3,51	3,44
O^6	41,11	41,29	41,40,

welche mit der Formel $C^6N^2H^4O^6$ übereinstimmen, und Schlieper nennt diesen Körper *Lantanursäure*.

Da durch den Einfluss des Kaliumeisencyanids unter der Mitwirkung von Kali Sauerstoff frei wird, und Kaliumeisencyanür entsteht, so glaubt Schlieper, dass Allantoin und Kohlensäure die hauptsächlichsten Producte der Einwirkung von Kaliumeisencyanid auf Harnsäure seyen, und er erklärt den Process mit dem folgenden Schema:

$$C^5N^2H^2O^5 + O + \dot{H} = C^4N^2H^5O^5 + \ddot{C}$$

Harnsäure Allantoin.

Die Bildung der Lantanursäure wird darauf dadurch hervorgebracht, dass das Allantoin unter dem Einflusse des Kali's eine weitere Veränderung erfährt, wobei 2 Atome Allantoin 2 Atome Wasser aufnehmen und damit einen Körper bilden, der nach der

Formel $C^8N^2H^6O^8$ zusammengesetzt ist, und von dem er vermuthet, dass er durch eine anhaltendere Berührung oder Erhitzung mit den Alkalien in Lantanursäure und in Harnstoff zerfalle, wie dieses in dem folgenden Schema klar wird:

$$C^8N^4H^8O^8 = C^6N^2H^4O^6 + C^2N^2H^4O^2$$

Lantanursäure. Harnstoff.

Dass Harnstoff bei dieser Operation gebildet wird, hat Schlieper ebenfalls dargelegt.

Da es demnach von Interesse seyn musste, auch das Verhalten des Allantoins gegen Kali zu prüfen, so hat Schlieper einige Versuche darüber angestellt. Setzt man eine Säure zu einer frisch bereiteten Lösung von Allantoin in Kali, so kann man alles Allantoin wieder ausfällen, aber dieses findet nicht mehr statt, wenn das Kali 1 — 2 Tage lang darauf eingewirkt hat. Vermischt man dann die Kalilösung mit Essigsäure im Ueberschuss und hierauf mit Alkohol, so schlägt sich bald die Kaliverbindung einer neuen Säure in Gestalt einer farblosen, ölartigen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit nieder, die darin enthaltene Säure nennt Schlieper *Hidantoinsäure*. Ihr Kalisalz kann nicht krystallisirt erhalten werden. Nach einer Analyse des bei + 100° getrockneten hidantoinsauren Bleioxyds, welches sich als ein weisses Salz niederschlägt, hat dasselbe folgende Zusammensetzung: Hidantoinsäure.

	Gefunden		Berechnet
Pb	39,09	39,37	38,79
C^8	16,75	—	16,69
N^4	19,04	—	19,47
H^8	2,90	—	2,77
O^8	22,22	—	22,28,

woraus also hervorgeht, dass sich dabei eine Säure,

welche nach der Formel $C^8\bar{N}^4\bar{H}^8O^8$ zusammengesetzt ist, gebildet hat, und dass diese als aus $2\,C^4\bar{N}^2\bar{H}^3O^3$ (Allantoin) + $2\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt betrachtet werden kann. Nachdem die Säure aus ihrer Verbindung mit Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure abgeschieden worden war, und man dann versuchte ihre Lösung zu verdunsten, so zersetzte sie sich.

Kohlensäure im Harn.

Marchand[1]) hat einige Versuche angestellt um zu erfahren, wie es sich mit der schon lange streitig gewesenen Frage verhält: ob der Harn freie Kohlensäure enthält oder nicht? Er hat dabei gefunden, dass der Gehalt an Kohlensäure so gross ist, dass 100 Grammen Harn ungefähr 10 Cub. Centimeter Kohlensäuregas enthalten. Der Kohlensäuregehalt vermehrt sich durch den Genuss Kohlensäure-haltiger Getränke. Er hat ferner gefunden, dass auch frische Milch immer Kohlensäure enthält. In frischer Ochsengalle bekam er ebenfalls deutliche Reactionen auf Kohlensäure.

Umbildung organischer Körper im Harn.

Wöhler[2]) und Frerichs haben gemeinschaftlich Untersuchungen über die Veränderungen angestellt, welche insbesondere organische Stoffe bei ihrem Uebergang in den Harn erleiden.

Sie gaben Hunden *spirige Säure* ein, und diese wurde dann unverändert im Harn wieder gefunden, und, wiewohl diese Säure mit der Benzoësäure isomerisch ist, so konnte doch keine Hippursäure in dem Harn entdeckt werden. Die erwähnte Säure wirkt übrigens nicht giftig. — Darauf liessen sie Hunden und Kaninchen Blausäure-freies *Bittermandelöl* verschlucken, worauf nachher oxalsaure Kalk-

1) Journ. für pract. Chemie, XLIV, 250.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 335.

ede und viele Hippursäure in dem Harn derselben gefunden wurde. Das Oel wirkt nicht giftig. — *Amygdalin* ist ebenfalls nicht giftig. Vermischt man den Harn mit einer Emulsion von Mandeln, so bekommt er den Geruch nach Blausäure, wonach es also scheint, dass das Amygdalin unverändert in den Harn übergeht. Amygdalin oder Hippursäure konnten jedoch nicht direct in dem Harn nachgewiesen werden. — *Benzoeäther* wirkt berauschend. Der Harn enthält nachher keinen Aether mehr, aber viele Hippursäure. — *Peruvianischer Balsam* veranlasste in Folge seines Gehalts an Zimmetsäure bei einem Hunde die Bildung von Hippursäure. — *Gerbsäure*, welche einem Hunde eingegeben wurde, verwandelte sich in Gallussäure, Brenzgallussäure und in eine huminartige Säure. — *Harnsaures Ammoniak*, welches von Menschen eingenommen wurde, veranlasste die Bildung von vieler Oxalsäure und einem bedeutenden Gehalt an Harnstoff, aber Allantoin konnte nachher nicht in den Harn entdeckt werden. — Wurde dagegen *Allantoin* für sich eingenommen, so konnte nachher in dem Harn weder Oxalsäure noch Allantoin entdeckt werden. *Rhodankalium* wird in Harn unverändert wieder gefunden, und es wirkt nicht giftig. *Rhodallin* setzt sich im Harn in Schwefelcyanammonium um. Wie Allyl dabei verwandelt wird, konnte nicht erforscht werden. — *Chinon* und *Anilin* wirken nicht giftig. Nach dem Verschlucken finden sie sich als solche im Harn nicht wieder, inzwischen konnten ihre Metamorphosen-Producte nicht gefunden werden. *Carbolsäure* wirkte sehr giftig, und Wöhler und Frerichs glauben, dass die medicinische Wirksamkeit des Castoreums von einem geringen Gehalt an Carbolsäure darin herrühre. — *Alloxantin* findet

sich nach dem Verschlucken nicht als solches in dem Harn des Menschen wieder, so wie auch kein Alloxan darin erkannt wurde. Der Harn enthielt dagegen viel Harnstoff. — *Harnstoff* verwandelt sich in kohlensaures Ammoniak, und der Harn blieb sauer, wie vorher. — *Arseniksäure* wirkt weit weniger giftig als arsenige Säure, und Wöhler und Frerichs vermuthen, dass ihre giftigen Wirkungen wahrscheinlich nur davon herrühren, dass sie sich in dem Organismus partiell zu arseniger Säure reducirt. — *Arseniksaure Kalkerde* wirkt, wenigstens in grösseren Dosen giftig. — Die *phosphorige Säure* ist in dem Falle der arsenigen Säure ähnlich, dass sie sehr giftig auf den Organismus einwirkt, welcher Umstand von den Arbeitern in Zündhölzer-Fabriken sehr beachtet zu werden verdient.

Färbung des Harns durch Rhabarber.

Schlossberger[1]) hat die Frage zu erforschen gesucht, welcher der Bestandtheil in der Rhabarber ist, der nach dem Einnehmen der Rhabarber die Veranlassung giebt, dass sich der Harn so stark färbt. In Folge seiner Versuche ist er der Ansicht, dass die beiden in der Rhabarber vorhandenen Bestandtheile Phäoretin und Erythroretin die Ursache davon sind.

Milchsäure im Fleisch.

Im vorigen Jahresberichte, S. 529, wurden einige Versuche von Liebig angeführt, welche darauf hinzudeuten schienen, dass die in dem Wasserextract von Fleisch vorhandene Milchsäure in gewissen Beziehungen verschieden sey von der, welche künstlich durch Umsetzung von Rohrzucker u. s. w. erhalten werden kann. Engelhardt[2]) hat nun genauer

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 83.
2) Daselbst LXV, 359.

untersucht, wie es sich damit verhält, und er hat gefunden, dass sie durch mehrere Verschiedenheiten characterisirt werden. Engelhardt scheint daher geneigt zu seyn anzunehmen, dass die Milchsäure im Fleischextract, die [a]*Milchsäure*, eine einbasische Säure sey, während die künstlich durch Gährung bereitete, die [b]*Milchsäure* eine zweibasische Säure wäre.

In dem Verhalten gegen Spiritus, Aether und Wasser unterscheidet sich die [a]Milchsäure nicht von der [b]Milchsäure. Keine von beiden krystallisirt, und beide werden aus ihren Verbindungen mit Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Auch haben die Natronsalze beider Säuren einerlei physikalische Charactere. Aber die folgenden Salze dieser beiden Säuren zeigen einen ungleichen Wassergehalt und andere Abweichungen, und ausserdem werden die Salze der [a]Milchsäure dadurch characterisirt, dass sie ihr Wasser mit einer grösseren Kraft zurückhalten, als die der [b]Milchsäure.

Das *Kalksalz* der [a]Milchsäure krystallisirt aus Wasser immer mit 4 Atomen Wasser, während das Kalksalz der [b]Milchsäure dabei immer 5 Atome Krystallwasser bindet. Krystallisirt man sie aus einer Lösung in Spiritus, so soll jedoch der paradoxe Umstand eintreffen, dass die Salze beider Säuren mit 5 Atomen Krystallwasser anschiessen. Wird aber dann das mit 5 Atomen Wasser angeschossene [a]milchsaure Kalksalz mit Wasser umkrystallisirt, so schiesst es daraus wieder mit 4 Atome Wasser an. Das Salz der [a]Milchsäure erfordert zur Lösung 12,4 und das der [b]Milchsäure nur 9,5 Theile kaltes Wasser. Beide verlieren ihr Krystallwasser bei + 100°, aber das Salz der [a]Milchsäure langsamer.

Das *Talkerdesalz* der [a]Milchsäure löst sich leich-

ter in Wasser als das der [b]Milchsäure. Das Salz der ersteren Säure scheint 4 und das Salz der letzteren Säure nur 3 Atome Wasser zu enthalten.

Das *Zinksalz* der [a]Milchsäure krystallisirt immer mit 2 und das der [b]Milchsäure immer mit 3 Atomen Wasser. Das letztere verliert bei + 100° bald sein Wasser, wogegen das erstere nur sehr langsam. Das Salz der [b]Milchsäure kann bis zu + 210° erhitzt werden, ohne dass es sich zersetzt, wogegen das Salz der [a]Milchsäure schon bei + 100—150° einen Verlust erleidet und brenzliche Producte liefert. Das Salz der [a]Milchsäure löst sich in 2,88 Theilen siedendem und in 5,7 Theilen kaltem Wasser, so wie es 2,23 Theile siedenden und kalten Alkohol zur Lösung erfordert; dagegen bedarf das Salz der [b]Milchsäure 6 Theile siedendes und 58 Theile kaltes Wasser zur Lösung, so wie es auch in Alkohol fast unauflöslich ist. Ausserdem schiesst das Salz der [a]Milchsäure in matten feinen Nadeln an, während das Salz der [b]Milchsäure sich in Gestalt einer glänzenden Kruste absetzt. Engelhardt konnte nicht aus der aus Zucker dargestellten Milchsäure ein solches basisches Zinkoxydsalz darstellen, wie Liebig mit der Milchsäure dargestellt zu haben angiebt, welche im Sauerkraut enthalten ist.

Das *Nickeloxydsalz* der [a]Milchsäure verliert schon bei + 100° seine 3 Atome Krystallwasser, während das Salz der [b]Milchsäure bei + 100° nur 2 und erst bei + 130° das dritte Atom Wasser abgiebt.

Das *Kupferoxydsalz* der [a]Milchsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, matten, himmelblauen Warzen, während das Salz der [b]Milchsäure in grossen, wohl ausgebildeten, glänzenden, dunkelblauen oder grünen Krystallen anschiesst. Das Salz der [b]Milchsäure löst

sich in 6 Theilen kaltem und 2,2 Theilen siedendem Wasser, so wie in 115 Theilen kaltem und 26 Theilen kochendem Alkohol; dagegen erfordert das Salz der ᵃMilchsäure 1,95 Theile kaltes und 1,24 Theile siedendes Wasser, so wie es auch in Alkohol weit leichter auflöslich ist. Das Salz der ᵇMilchsäure verliert sowohl über Schwefelsäure als auch bei + 100° seine 2 Atome Krystallwasser, ohne sich sonst zu verändern, und es zersetzt sich nicht eher als bei + 200 bis 210°. Der Wassergehalt des ᵃmilchsauren Kupferoxyds dagegen ist sehr unsicher, indem bei 2 Versuchen 8,956 und 9,581 Procent Wasser darin gefunden wurden, welche Quantität keinem einfachen Verhältniss entspricht, indem 2 Atome Wasser 12,980 und 1 Atom nur 6,937 Procent voraussetzt. Wird ferner das ᵃmilchsaure Salz bei + 100° getrocknet und darauf bis zu + 140° erhitzt, so verliert es noch mehr an Gewicht und dann lässt es beim Behandeln mit Wasser eine bedeutende Quantität Kupferoxydul ungelöst zurück.

Heintz[1]) hat die Angaben von Engelhardt über den Wassergehalt in dem Zinkoxydsalze von den beiden im Fleisch und in der Milch vorhandenen ungleichen Milchsäuren bestätigt, aber da er der Ansicht war, dass sie sich vielleicht auch durch einen ungleichen Gehalt an Wasserstoff unterscheiden könnten, so analysirte er die beiden Zinksalze auf ihren Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Zinkoxyd; inzwischen fand er die darin vorhandene Säure in beiden Fällen nach der Formel $C^6H^5O^5$ zusammengesetzt. Durch Elementar-Analysen der Salze mit Bleioxyd und mit Silberoxyd von der Milchsäure aus Fleisch

1) Poggend. Ann. LXXV, 391.

hat er ferner die für dieselben aufgestellten Formeln $\dot{P}bC^6H^5O^5$ und $\dot{A}gC^6H^5O^5$ bestätigt, nachdem er in Betreff des Silbersalzes die Beobachtung gemacht hatte, dass es sich aus seiner Lösung in heissem Alkohol unkrystallisirt abscheidet, während das aus Zucker bereitete milchsaure Silberoxyd sich beim Erkalten krystallinisch daraus abscheidet. Heintz schlägt vor, die Milchsäure aus Fleisch *Paramilchsäure* zu nennen.

Kreatin und Kreatinin. Heintz[1]) hat die Krystallform des Kreatins und des Kreatinins genauer untersucht, und er hat dabei ähnliche Verhältnisse beobachtet, wie die, welche schon früher bei den Krystallformen des Augits und der Hornblende bemerkt worden sind. In einer späteren Abhandlung hat er[2]) gezeigt, dass das Kreatinin in Kreatin umgesetzt werden kann, und dass diese Umsetzung, welche sich aufs Genaueste an die von Liebig entdeckte Verwandlung des Kreatins in Kreatinin anschliesst, am besten dadurch hervorgebracht werden kann, dass man Kreatinin-Chlorzink durch Ammoniak und Schwefelammonium zersetzt. Das Kreatinin-Chlorzink dazu wird erhalten, wenn man verdunsteten Harn mit Chlorzink vermischt. Man kann aber auch das aus reinen Materialien dargestellte Kreatinin-Chlorzink dazu anwenden. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Schwefelzinks wird die Flüssigkeit verdunstet, worauf dann Kreatin daraus anschiesst, wenn man Alkohol hinzufügt. Wird das nun angeschossene Kreatin abgeschieden, und das noch in der Lösung vorhandene Kreatinin durch Chlorzink ausgefällt, so kann man durch erneuerte Behand-

1) Poggend. Ann. LXXIII, 595.
2) Daselbst, LXXIV, 125.

lagen mit Ammoniak und Schwefelammonium, Abfiltriren des Schwefelzinks, Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit und Vermischen derselben mit Alkohol noch mehr Kreatin bekommen. Wenn das Kreatinin aus seinen Verbindungen mit Salzsäure und Schwefelsäure abgeschieden wird, so hat sich zwar auch ein wenig Kreatin daraus gebildet, aber nur sehr unbedeutend. Heintz glaubt, dass das Kreatin nicht fertig gebildet im Harn vorkomme, sondern dass das, was man daraus erhalte, auf Kosten des Kreatinins erst gebildet worden sey.

Schlossberger[1]) hat dargelegt, dass Kreatin in dem Fleisch der Menschen enthalten ist, aber dagegen fand er keine Inosinsäure darin. Gregory hat auch keine Inosinsäure im Fleisch der Ochsen finden können. Diese Säure ist also bis jetzt nur in dem Fleisch der Vögel gefunden worden.

Baumhauer[2]) hat einige Beobachtungen über die Zusammensetzung des Muskelgewebes der Fische mitgetheilt. Das Fleisch der Fische wurde auf das Genaueste von Haut und Knochen befreit, fein zerhackt und mit Wasser ausgezogen. Die Muskelfasern wurden dabei gallertartig, aber sie sinterten beim Erhitzen bis zu + 80 — 90° wieder zu Klumpen zusammen. Sie liessen dann beim Verbrennen viele Asche zurück, aber durch Behandlung der dabei erhaltenen sehr voluminösen und gallertartigen Masse mit Essigsäure und Auswaschen verminderte sich die Quantität der Asche. Nachdem das Muskelgewebe von Pleuronectes solia und Pleuronectes rhombus getrocknet, dann mit Alkohol und Aether behandelt, und nun bei + 120° Muskelgewebe der Fische.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 80.

2) Journ. für pract. Chem. XLIV, 506.

wieder getrocknet worden war, ergab die Analyse desselben folgende Resultate:

	Pleuronectes solia					Pl. rhombus		
Kohlenstoff	53,14	—	53,66	53,20	53,49	53,69	53,38	53,21
Wasserstoff	6,99	7,20	7,26	7,13	7,16	7,11	7,08	7,13
Stickstoff	15,49	15,22	—	—	—	15,40	15,26	15,38

Das Muskelgewebe von Pleuronectes solia gab beim Verbrennen 1 und das von Pleuronectes rhombus 0,403 Procent Asche. Das auf die vorhin erwähnte Weise, aber nicht mit Essigsäure behandelte Muskelgewebe von Gadus Merlangus lieferte 1,47 Proc. Asche, und es enthielt nach einer Mittelzahl aus den Versuchen 1,25 Procent Schwefel, während es, wenn es auch mit Essigsäure behandelt worden war, nur 0,58 Procent Asche lieferte, und nach einer Mittelzahl 1,198 Procent Schwefel enthielt. Das gereinigte Muskelgewebe von Pleuronectes solia enthielt 0,84 Proc. Schwefel. Baumhauer hat die Lösung des so gereinigten Muskelgewebes in Essigsäure in ihren Reactions-Verhältnissen gegen mehrere Säuren und andere Reagentien untersucht.

Nach dem Auflösen in Kali und Wieder-Ausfällen mit Essigsäure war dieses Muskelgewebe zusammen gesetzt aus:

	Pleuronectes	
	solia	rhombus
Kohlenstoff	54,83	54,65
Wasserstoff	7,02	7,08
Stickstoff	—	14,71

Diese Zahlen bezeichnen das Mittel der Resultate von den Versuchen. Dieses Muskelgewebe des ersteren gab 0,403 Proc. und das des letzteren 0,432 Proc. Asche. — Bei der Prüfung eines solchen, d. h. mit Kali behandelten Praeparats von Gadus Merlangus

wurden 1,061 und 0,883 Proc. Schwefel darin gefunden. Baumhauer hat auch mit der Lösung des mit Kali behandelten Praeparats in Essigsäure Reactions- und einige andere Versuche, so wie auch quantitative Bestimmungen angestellt.

Castoreum.

Wöhler[1]) hat die schon früher aufgestellte Vermuthung bestätigt, dass Carbolsäure im Castoreum vorkomme. Ausserdem hat er im Castoreum sowohl Salicin als auch Benzoesäure gefunden.

Seide-Flüssigkeit.

Ludwig[2]) hat den frischen Seidensaft untersucht, wie er von der Seidenpuppe abgegeben wird. Der frisch aus der Puppe zur Zeit der Einspinnung genommene Seidenschlauch hat die Grösse eines Taubenfederkiels, und schliesst eine bernsteingelbe, glasartig durchsichtige, dicke und zähe Flüssigkeit ein. Das damit kalt geschüttelte Wasser färbt sich kaum gelb, aber im Sieden löst sie sich fast vollständig darin auf. Die Lösung reagirt neutral, schäumt beim Aufkochen, aber es wird nichts daraus coagulirt. Die Flüssigkeit lässt nur eine unbedeutende Quantität Asche beim Verbrennen zurück. Lässt man die Lösung des Saftes in Wasser 36 Stunden lang in einem bedeckten Gefässe ruhig stehen, so erstarrt sie zu einer Gallert, die sich beim Erhitzen bis zum Sieden nicht wieder auflöst. Wird die Lösung in Wasser mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Essigsäure vermischt, so scheidet sich ein zähes Coagulum daraus ab, welches sich nicht in einem grösseren Zusatz von der Säure wieder auflöst. Setzt man aber gleich von Anfang an auf einmal mehr Säure zu, so bleibt das Gemisch klar und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 360.
2) Archiv der Pharm. LIV, 142.

dünnflüssig, aber es erstarrt dann doch nach einigen Stunden zu einer Gelee. Wird der Seidenschlauch mit concentrirter Salzsäure gekocht, so erhält man eine dunkel violette Lösung, wird aber vorher das Lösliche darin mit Wasser ausgezogen, so erhält man nur eine gelbe Flüssigkeit. Kaliumeisencyanür bewirkt weder in der Wasserlösung noch in der mit Essigsäure versetzten Flüssigkeit einen Niederschlag. Sublimat, Alaun, Kalkwasser, mit Salzsäure versetztes chlorigsaures Natron, so wie auch salpetersaures Silberoxyd geben keine Fällung. Ist das salpetersaure Silberoxyd sauer, so bildet sich ein zäher, im Lichte braunrother Niederschlag. Gerbsäure, Gallussäure, essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Kupferoxyd geben gallertartige Niederschläge. Kocht man sie mit einigen Tropfen Kupferlösung und kaustischem Natron, so erhält man, gleichwie dieses mit Leim der Fall ist, eine violette Lösung, und es scheidet sich dabei weder Kupferoxyd noch Kupferoxydul ab. Kocht man sie mit kaustischem Natron, so wird kein Schwefelwasserstoff entwickelt, wenn man nachher Chlorwasserstoffsäure zusetzt.

Die Excremente des Seidenwurms sind grün und geben beim Trocknen 61 Procent Wasser ab. Die feuchten Excremente liefern beim Verbrennen 6,3 Procent Asche und sie enthalten 32,7 Proc. organischer Stoffe, von denen ungefähr 5 Procent von Wasser aufgelöst werden. Ludwig hat einige Reactions-Versuche mit der Lösung dieser löslichen Stoffe angestellt, wonach es scheinen will, dass sie den huminartigen Säuren verwandt sind. Die Asche besteht hauptsächlich aus kohlensaurem Kali, Chlorkalium, Kalk mit einer geringen Einmengung von phosphorsaurem Kalk, Talkerde und Schwefelsäure.

Cochenille von Algerien.

Chevreul[1]) hat einige vergleichende technische Versuche angestellt, um das färbende Vermögen der Cochenille von Algerien mit dem der Cochenille von Zaccatilla zu vergleichen. Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dass die erstere nur 84 Procent von dem der letzteren besitzt.

Leucin und Aposepidin sind identisch.

Die durch Mulder's und Iljenko's Versuche bestätigte Vermuthung, dass Leucin und Aposepidin identisch seyen, ist im Laufe dieses Jahrs vollkommen richtig gefunden worden durch die Versuche, welche sowohl Laurent und Gerhardt[2]) gemeinschaftlich, als auch Cahours[3]) darüber angestellt haben. Nach den jetzt mitgetheilten Analysen hat es sich jedoch herausgestellt, dass in der Formel für das Leucin eine geringe Correction gemacht werden muss. Diese betrifft den Gehalt an Wasserstoff, von dem dasselbe 1 Doppelatom mehr enthält, als bisher darin angenommen wurde. Die Formel dafür ist nämlich $C^{12}H^{13}NO^{4} = C^{12}H^{10}O^{4} + NH^{3}$, indem die Analysen die folgenden Resultate gaben:

	Laurent und Gerhardt	Cahours						
	Leucin	Aposepidin				Leucin		Berechnet
C^{12}	54,6	55,19	55,04	54,86	55,10	55,12	54,79	54,96
H^{13}	9,9	9,86	10,11	9,90	10,17	10,06	10,04	9,92
N	—	10,63	10,85	—	—	10,89	—	10,68
O^{4}	—	—	—	—	—	—	—	24,44.

Zu den von Cahours ausgeführten Analysen des Aposepidins ist dieser Körper für einige derselben aus seiner Verbindung mit Salpetersäure abgeschieden worden. Laurent und Gerhardt haben durch

1) Compt. rend. XXVI, 375.
2) Das. XXVII, 256. — Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 321.
3) Compt. rend. XXVII, 266.

Analysen bewiesen, dass salpetersaures Aposepidin und salpetersaures Leucin eine gleiche Zusammensetzung haben.

Die Verbindung des Leucins mit Salzsäure ist nach der Formel $C^{12}H^{10}O^{4}AmCl$ zusammengesetzt, und die mit Salpetersäure entspricht der Formel $C^{12}H^{10}O^{4}\dot{A}m\ddot{N}$. Mit salpetersaurer Kalkerde und Talkerde bildet das Leucin Verbindungen, welche nach den Formeln $C^{12}H^{10}O^{4}Ak + \dot{Ca}\ddot{N}$ und $C^{12}H^{10}O^{4}Ak + \dot{Mg}\ddot{N}$ zusammengesetzt sind, und mit salpetersaurem Silberoxyd soll ebenfalls eine krystallisirende Verbindung dargestellt werden können.

Sowohl Laurent und Gerhardt als auch Cahours machen auf den Zusammenhang aufmerksam, welcher zwischen Glycocoll, Sarkosin und Leucin stattfindet. In der Reihe

$C^{2}H^{3}NO^{4}$ unbekannt
$C^{4}H^{5}NO^{4}$ Glycocoll
$C^{6}H^{7}NO^{4}$ Sarkosin
$C^{8}H^{9}NO^{4}$ unbekannt
$C^{10}H^{11}NO^{4}$ unbekannt
$C^{12}H^{13}NO^{4}$ Leucin

unterscheidet sich nämlich der folgende Körper nur durch 2CH von dem vorhergehenden. Da nun Liebig gezeigt hat, dass das Leucin beim Schmelzen mit Kali die Bildung von Valeriansäure veranlasst, so glauben sie, dass Sarkosin und Glycocoll bei einer ähnlichen Behandlung die Bildung von Essigsäure und Ameisensäure veranlassen müssten.

Cahours bemerkt ausserdem zwischen Leucin und Thialdin darin eine Analogie, dass der Sauerstoffgehalt in dem ersteren durch Schwefel in dem letzteren ersetzt ist, indem nämlich Leucin $= C^{12}H^{13}NO^{4}$ und das Thialdin $= C^{12}H^{13}NS^{4}$ ist.

Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

Chemie;

nach Berzelius' Tode

fortgesetzt von

L. Svanberg.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1850.

Dreissigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1851.

Inhalt.

Unorganische Chemie.

*2

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Unorganische Chemie.

Elektrochemische Theorie

Becquerel [1]) hat in einer etwas kritischen Abhandlung über die elektrochemische Theorie seine Ansichten von dieser vorgelegt. In der vorangeschickten Geschichte der Entstehung dieser Theorie begeht er jedoch den Fehler, dass er Berzelius bloss das Verdienst einräumt, nur eine Idee weiter verfolgt und in die Wissenschaft eingeführt zu haben, welche zuerst von Davy ausgesprochen worden sey, weil er es dabei unbeachtet gelassen hat, dass der Grundgedanke dazu von Berzelius schon in seiner „*Abhandlung über den Galvanismus*, Stockholm 1802," aufgestellt worden ist. Gestützt auf spätere Aeusserungen von Berzelius stellt er dann die Ansicht auf, dass die Ideen desselben über die katalytische Kraft mit denen desselben über die elektrochemische Theorie in einem solchen Zusammenhange ständen, dass Berzelius diese gewiss nicht für die seinige würde erkennen wollen, am allerwenigsten nicht, nachdem die Beiträge, welche in den letzteren Jahren im Bereiche der Electricität für sie gewonnen worden sind, hinzugekommen seyen. Becquerel schliesst mit der Bemerkung: "dass ihm kein einziger Versuch bekannt sey, welcher zu der

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 5.

Annahme berechtige, dass die Atome einen präexistirenden elektrischen Zustand besässen, welcher die chemische Wirksamkeit derselben verursache, und dass dieser Zustand noch weniger als in einer Polarität bestehend angesehen werden könne, durch welche die chemischen Wirkungen hervorgerufen würden. Im Uebrigen ist die Abhandlung von der Art, dass kein Auszug daraus gemacht werden kann.

Bestimmung der Atomgewichtszahlen.

Einbrodt[1]) hat die Unrichtigkeiten darzulegen gesucht, welche dadurch entstehen, dass man bei der Bestimmung der Atomgewichte die Zahlen der einzelnen Versuche berechnet und aus den so erhaltenen Zahlen ein Mittel nimmt, aber die Zahlen verwirft, welche etwas mehr davon abweichen. Er hält es dagegen für richtiger, dass man zuerst die procentische Zusammensetzung der analysirten Körper berechnet, und aus dieser dann erst das Atomgewicht ableitet. Die von ihm angeführten Beispiele betreffen die Berechnungen der Atomgewichte für Stickstoff und für Blei. Auf den Grund der Versuche von Berzelius berechnet Einbrodt das Atomgewicht des Bleis auf diese Weise zu 1294,224, während Berzelius diese Zahl zu 1294,645 berechnet hat.

In einer Abhandlung, welche sich mit Correctionen für die Berechnungsweise der Atomgewichte von Körpern beschäftigt, hätte man erwarten sollen, dass alle damit verbundenen und bekannten Umstände berücksichtigt worden seyen; da aber Einbrodt weder Correctionen über die gemachten Wägungen für den luftleeren Raum noch über das Stimmrecht der gewogenen Körper nach ihren ungleichen absoluten Quantitäten u. s. w. in Betracht gezogen hat, so scheint

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 281.

es mir, dass der von ihm mitgetheilte Beitrag zu der Atomtheorie nicht dem entspricht, was man jetzt zu erwarten berechtigt ist. Ausserdem sind die Correctionen, welche nach allen diesen Ursachen und Einflüssen gemacht werden können, von geringerer Bedeutung im Vergleich zu denen, welche man gewöhnlich an den Methoden machen kann, die zur Bestimmung der Atomzahl angewandt werden. Soll ein Atomgewicht mit äusserster Genauigkeit bestimmt werden, so muss dieses, so weit wie möglich und so weit Methoden ausgedacht werden können, nach zwei guten und in sofern verschiedenen Methoden geschehen, dass, wenn man die Ursachen der Fehler aufsucht und bei der einen Methode es wahrscheinlich findet, dass sie eine höhere Zahl als die wahre giebt, die zweite Methode vielmehr die Wahrscheinlichkeit einschliesst, dass sie eine niedrigere Zahl liefert. Soll z. B. das Atomgewicht eines Metalls bestimmt werden, welches beim Behandeln mit Salpetersäure ein Oxyd bildet, das durch Wasserstoffgas wieder zu Metall reducirt werden kann, so hat man in mehreren Fällen (aus Gründen, welche ich jedoch hier nicht anführen zu müssen glaube) bei der Oxydation eine Zahl zu erwarten, die wahrscheinlich höher als die wahre ist, wogegen bei der Reduction ein umgekehrtes Resultat erhalten wird. Die Correction, welche also erhalten wird, ist häufigst von einem grösseren Einfluss, wie die, welche durch Einbrodt's Berechnungsweise gewonnen wird. Allerdings giebt es wenige Fälle, wo solche sich einander wechselseitig controlirende Methoden ausgedacht werden können, aber es sind doch einige möglich, und deshalb muss dem Aufsuchen solcher Methoden um so viel mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Siedepunkt organischer Verbindungen.

In Bezug auf die von Pierre[1]) ausgeführten Versuche über die Siedepunkte, specifischen Gewichte, Ausdehnungen u. s. w. gewisser chemischer Verbindungen hat Miller[2]) zu erforschen gesucht, ob das von Kopp aufgestellte Gesetz, nach welchem sich der Siedepunkt organischer Verbindungen für jedes darin eintretende Atom von C^2H^2 um 19°C erhöhen soll, richtig ist, und er ist dabei zu einem verneinenden Resultat gekommen. Ausser der Berechnung von Aequivalent-Volumen einiger Verbindungen legt Miller auch noch gewisse andere Vergleichungen zwischen den erhaltenen Zahlen vor, worauf ich jedoch hier nur hinweisen kann, da von ihm noch keine allgemeine Schlüsse daraus haben gezogen werden können.

Nomenclatur für die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Laurent[3]) hat in einigen seiner Abhandlungen einige neue Benennungen in die Wissenschaft eingeführt, anderen bisher gebräuchlichen eine andere Bedeutung gegeben, als sie bisher hatten, so dass man bei der Anwendung dieser Worte einen genauen Unterschied machen muss, ob sie von Laurent oder von anderen französischen Chemikern gebraucht worden sind. Ich will daher hier seine Definitionen anführen.

Unter *Dimorphismus* und *Isodimorphismus* versteht Laurent zwei einander sehr nahe verwandte Formen, ungeachtet diese zwei verschiedenen Krystallsystemen angehören. Wenn zwei verschiedene Körper von analoger Zusammensetzung, z. B. $C^{20}H^8$ +

1) Jahresbericht XXVIII, 1.
2) Chem. Soc. An. J. I, 363.
3) Revue scientif. XXXIV. (Gerhardt, Compt. rend., 1849. p. 270).

Cl^4, $C^{20}H^7Cl + Cl^4$, $C^{20}H^5Br^3 + Br^4$, in ungleichen Systemen krystallisiren, während sie doch eine gewisse Verwandtschaft mit einander haben, so nennt er sie *paramorph*. Wenn analog zusammengesetzte Körper in Formen krystallisiren, welche mehrere gleiche Winkel haben, während andere Winkel davon verschieden sind, mögen die Formen einerlei oder verschiedenen Krystallsystemen angehören, so nennt er diese Körper *hemimorph*. *Isomeromorphismus* [1]) findet dagegen, so weit ich es aufzufassen vermag, zwischen verschiedenen chemischen Zusammensetzungen statt, wenn die Atome ungeachtet ihrer ungleichen chemischen Natur solche Verbindungen eingehen, worin ihre Anzahl gleich gross ist und die Verbindungsart eine analoge Natur beibehält.

Isomorphe Verbindungen.

Indem H. Rose [2]) an die bewiesene Thatsache erinnert, dass $\acute{C}u$, $\acute{A}g$ und $\acute{P}b$ im Mineralreiche nicht allein isomorph sondern auch isodimorph sind, bemerkt er den sonderbaren Umstand, dass $\dot{N}a\dddot{N}$ und $\acute{A}g^3\acute{\acute{\acute{S}}}b$ in der Form des Kalkspaths krystallisiren, während $\dot{K}\dddot{N}$ und $(\acute{C}u + 2\acute{P}b)^3\acute{\acute{\acute{S}}}b$ in der des Arragonits anschiessen. Rose [3]) hat ferner die Metalle untersucht, welche in dem rhomboedrischen System krystallisiren, und er hat gezeigt, dass dahin Osmium, Iridium, Arsenik, Tellur, Antimon, Wismuth und Palladium gehören. Da Iridium und wahrscheinlich auch Palladium dimorph sind, so vermuthet Rose, dass alle übrigen Metalle, sowohl rhomboedrische als octaedrische, isodimorph sind. Zugleich weist er

---

1) Revue scientif. XXXIV (Gerhardt, Compt. rend. 1849, p. 308).

2) Poggend. Ann. LXXVI, 291.

3) Das. LXXVII, 143.

auf die Uebereinstimmung in der Form hin, welche zwischen den rhomboedrischen Metallen und den Oxyden stattfindet, welche aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff bestehen, als Corund u. s. w.

Chemische Nomenklatur.

Reinsch [1]) hat in Bezug auf eine von Wittstein [2]) herausgegebene kleine Schrift seine Ansichten über die gegenwärtige chemische Nomenclatur mitgetheilt und er hat darin gewisse Veränderungen gemacht, welche seiner Meinung nach angenommen werden müssen. Er verwirft Laurents Nomenclatur für die Verbindungen, worin, wie z. B. im Naphtalin, ein Theil des Wasserstoffs, wie man dies nennt, gegen Chlor ausgewechselt worden ist, und für welche Laurent durch Veränderung des Vokals in der Endsilbe die eigenthümlichen Namen Chloronaphtalas, Chloronaphtales, Chloronaphtalis, Chloronaphtalos und Chloronaphtalus bildet, und er schlägt dafür die Namen Chloronaphtein, Chloronaphtzwei, Chloronaphtdrei, Chloronaphtvier u. s. w. vor, je nachdem mehrere Doppelatome Wasserstoff darin gegen Chlor ausgewechselt worden sind. Anstatt der von Wittstein vorgeschlagenen Endigungen Oxad für die nach der Formel R^2O zusammengesetzten Oxyde, Oxed für die nach der Formel RO, Oxeid für die $= R^2O^3$, Oxid für die $= RO^2$, Oxod für die $= RO^3$ und Oxud für die $= RO^4$, schlägt Reinsch folgende Namen vor: Oxür für R^2O, Oxid für RO, Oxurid für R^2O^3, Oxydid für RO^2; aber für RO^3 und RO^4 sollen die bisher gebräuchlichen Namen bleiben. Die von Berzelius

1) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 312.

2) Die chemische Nomenklatur von dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft aus beurtheilt, nebst Vorschlägen zu einer möglichst einfachen und consequenten Durchführung derselben. München 1849.

für die Säurestufen des Schwefels vorgeschlagenen Namen: dithionige Säure, Pentathionsäure, Tetrathionsäure, schweflige Säure, Dithionsäure und Schwefelsäure sollen in $\frac{2}{2}$, $\frac{5}{5}$, $\frac{4}{5}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{5}$ und $\frac{1}{8}$ Schwefelsäure verändert werden, worin die Zähler die Anzahl von Schwefelatomen und der Nenner die Anzahl von Sauerstoffatomen darin ausdrückt. Dann schlägt Reinsch vor, den Namen Ammoniak mit Ammon zu vertauschen, und anstatt Kali, Natron, Kalkerde, Baryterde u. s. w. die Namen Kaleid, Natriid, Calcid, Baryid einzuführen. In Betreff der organischen Verbindungsarten erwähnt er nur wenig.

Brieger[1]) hat ebenfalls einige seiner, die chemische Nomenclatur betreffenden Ideen mitgetheilt. Er missbilligt, gleich wie die meisten Chemiker, die von Gmelin gewählten Namen, als Kwakke für Hg, Krame für Cr, Ranse für U . . . ., Patan-Ejafen für $\dot{K}\ddot{C}^2$, Atolan-Talmin-Ojafin-Weso für $\overline{N}H^4\dddot{S} + \ddot{\overline{Al}}\dddot{S}^3 + 24\dot{\overline{H}}$, u. s. w., aber er behandelt diesen Gegenstand nicht auf vollständigere Weise.

Man kann allerdings nur anerkennen, dass die Aufstellung einer zweckmässigen und consequenten Nomenclatur für die Chemie einen hohen Werth haben würde, aber man wird bei einem genaueren Nachdenken auch finden, dass eine solche schwieriger durchzuführen ist, als es beim Beginn scheinen möchte, hauptsächlich aus dem Grunde, dass man auf der einen Seite nicht vermeiden kann, den herrschenden theoretischen Ansichten dabei ein Stimmrecht zu gestatten, und weil auf der anderen Seite gerade diese dem Umstande ausgesetzt sind, dass sie in Folge genauerer und umfassenderer Untersuchungen in ihrer

---

1) Jahrb. für pract. Chem. XIX, 29.

innersten Bedeutung verändert werden müssen. Fügt man hier noch den Umstand hinzu, dass dabei eine gewisse Gleichheit für die verschiedenen Sprachen erstrebt werden muss, so vermehrt sich die Schwierigkeit so bedeutend, dass man hier, gleichwie in anderen Fällen, die Hoffnung aufgeben muss, mit einem Male gewaltsam zum Zweck zu gelangen, sondern vielmehr sich mit der Aussicht begnügen, dass man dabei, wie wenigstens in anderen Sachen, Schritt vor Schritt zu immer besseren kommen werde.

Bereitung des Sauerstoffgases. Poggendorff[1]) und Chevreul[2]) haben die Beobachtung gemacht, dass eine geringe Menge von Chlor in dem Sauerstoffgas eingemengt enthalten ist, welches durch Erhitzen des chlorsauren Kali's mit Braunstein oder Kupferoxyd entwickelt wird. Vogel[3]) hat bei der Anwendung von blossem chlorsaurem Kali dieselbe Bemerkung gemacht, und er vermuthet, dass das freigewordene Chlor von vorhandenem chlorigsaurem Kali herrührt, weshalb er empfiehlt, zur Darstellung von reinem Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali das anzuwendende Salz durch eine wiederholte Umkrystallisirung davon zu reinigen, und ausserdem das Gas vor dem Auffangen durch eine Lösung von Kali zu leiten.

Ozon. Schönbein[4]) hat das Ozon in seinen chemischen Verhältnissen mit Bleisuperoxyd verglichen, und gefunden, dass beide, wenn man sie mit organischen Farbstoffen und Wasser oder Alkohol schüttelt, die Farbstoffe zerstören, dass aber die Flüssigkeit, wenn

1) Poggend. Ann. LXXVII, 17.
2) Compt. rend. XXIX, 296.
3) Buchn. Repert. III, 145.
4) Poggend. Ann. LXXVIII, 162.

der Versuch mit Bleisuperoxyd geschieht, etwas Bleioxyd aufgelöst enthält. Das Ozon wird leicht durch Schütteln mit Kohle zerstört, und in gleicher Zeit wird auch Bleisuperoxyd durch diese zu Bleioxyd reducirt. Metallisches Zinn und Blei werden in Oxyde und Arsenik in Arseniksäure verwandelt, wenn man sie in Wasser mit Ozon oder Bleisuperoxyd schüttelt, wobei, wenn man Blei und Bleisuperoxyd anwendet, das auf doppelte Weise gebildete Bleioxyd sich mit Wasser zu einem krystallinischen und seidenglänzenden Hydrat vereinigt. Durch hinreichend fortgesetztes Schütteln kann das Bleisuperoxyd vollkommen zu Oxyd reducirt werden, und das beste Mittel, um die völlige Reduction desselben zu erfahren, ist Guajac-Tinctur, welche, wenn noch unzersetztes Bleisuperoxyd vorhanden ist, eine blaue Farbe annimmt. Arsenik und arsenige Säure geben mit Ozon Arseniksäure, während sie bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd basisches arseniksaures Bleioxyd liefern. Gleichwie es mit Ozon der Fall ist bekommt man auch Uebermangansäure aus Mangansuperoxyd, wenn man dieses mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure behandelt. Aber da die wasserhaltige Uebermangansäure nach Schönbein $= 2MnO^2 + 3HO^2$, das Salpetersäurehydrat $= NO^4 + HO^2$, das Schwefelsäurehydrat $= SO^2 + HO^2$, das salpetersaure Bleioxyd $= PbO^2 + NO^4$ und das schwefelsaure Bleioxyd $= PbO^2 + SO^2$ ist, so nimmt er an, dass sich $2MnO^2 + 3PbO^2$ umsetzen mit $3(NO^4 + HO^2)$ oder mit $3(SO^2 + HO^2)$, um $2MnO^2 + 3HO^2$ und ausserdem $3(PbO^2 + NO^4)$ oder $3(PbO^2 + SO^2)$ zu bilden, während dagegen die Erklärungen nach anderen theoretischen Ansichten darin bestehen, dass sich das Bleisuperoxyd zu Bleioxyd reducirt,

und dass der daraus austretende Sauerstoff Uebermangansäure mit dem Mangansuperoxyd hervorbringt. Behandelt man Bleisuperoxyd in der Wärme mit einem Ueberschuss von der Lösung von Manganchlorür oder von salpetersaurem Manganoxydul, so scheidet sich ein schwarzbraunes Pulver ab, welches mit Salzsäure reichlich Chlor entwickelt, und welches sowohl Mangan als auch Blei enthält, welche beiden Metalle aber in Betreff ihrer relativen Quantität so variiren können, dass Schönbein der Meinung ist, die Verbindung könne sowohl $MnO^2 + PbO^2$, d. h. mangansaures Bleioxyd als auch $2MnO^2 + 3PbO^2$, d. h. dem Uebermangansäurehydrat entsprechend zusammengesetzt seyn. Ozon und Bleisuperoxyd können die Oxydulsalze von Eisen und von Zinn in Oxydsalze verwandeln. — Der weisse Niederschlag, welcher beim Vermischen der luftfreien Lösungen von Kaliumeisencyanür und von schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht, wird blau, sowohl beim Behandeln mit Ozon als auch mit Bleisuperoxyd. Indem nun Schönbein diese Uebereinstimmung in den Wirkungen von Ozon und von Bleisuperoxyd zusammenstellt, so glaubt er so viele redende Thatsachen für die ältere von Berzelius so lange vertheidigte Ansicht über die Natur der Salzsäure zu erkennen, dass er sich offen für dieselbe erklärt, in Folge dessen er sowohl im Chlor als auch in den übrigen Salzbildern einen Gehalt an Sauerstoff annimmt.

Schönbein [1]), welcher mit der Annahme, dass Ozon ein Superoxyd von Wasserstoff sey, das nach Marignac's und De la Rive's Versuchen jetzt allgemein angenommene Resultat, wonach das Ozon

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 222.

nichts anderes als eine eigenthümliche Modification von Sauerstoff ist, lange Zeit bestritten, hat Versuche angestellt, um den Gehalt an Wasserstoff darin zu ermitteln, dadurch, dass er eine über Schwefelsäure getrocknete Ozon-haltige Luft durch Glühen zerstören und dann dieselbe durch ein gewogenes Rohr streichen liess, welches Bimsteinstücke enthielt, die mit Schwefelsäure durchfeuchtet waren, wobei er jedoch nicht die geringste Vermehrung des Gewichts durch aufgenommenes Wasser bemerken konnte. In Folge dieses Versuchs glaubt Schönbein zwar, dass dass das Ozon keinen Wasserstoff enthalte, aber er kann sich doch nicht mit der Ansicht vereinigen, dass das Ozon eine allotropische Modification von Sauerstoff sey, weil es ihm unbegreiflich erscheint, wie ein gasförmiger Körper zwei ungleiche Zustände haben könne. Seine Ansicht geht also dahin, dass die Natur des Ozons noch nicht erforscht sey. Schönbein bemerkt, dass alle Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin, sich durch Ozon sehr leicht in ihre höchsten Oxydationsstufen verwandeln, dass sich Silber am raschesten und Blei langsamer in Superoxyd dadurch verwandeln, und dass Eisen und Zink nur sehr langsam angegriffen werden. Metallisches Silber wird dabei an der Oberfläche schwarz, und die gebildete Haut kann dann leicht von dem darunter liegenden Metall abgelöst werden. Schönbein hat 10 Gran von diesem schwarzen Pulver dargestellt und gefunden, dass es einen metallischen Geschmack besitzt, Wasser eine alkalische Reaction ertheilt und mit Salzsäure Chlor entwickelt. Er fand darin 87 Procent Silber, was der Formel AgO^2 entspricht. Schönbein glaubt ferner, dass das Ozon auch Stickstoff zu Salpetersäure oxydiren könne, und dass es

in so fern die Ursache der zuweilen in der Atmosphäre vorkommenden Salpetersäure sey.

Osann [1]) hat den gelben Niederschlag untersucht, welchen ozonisirte Luft hervorbringt, wenn man sie in eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge einleitet. Er unterwarf davon 0,0661 Grammen einer Analyse und er fand darin 94,85 Procent metallisches Blei, so dass er mehr Blei enthält, als Bleioxyd, worin nämlich 92,86 Procent Blei vorkommen. Er hat ferner den schwarzen Niederschlag untersucht, welchen eine ozonhaltige Luft in einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hervorbringt, indem er 0,1888 Grammen der Analyse unterwarf, durch welche sich der Gehalt an Silber zu 97,56 Procent herausstellte, welches Resultat fast vollständig der Formel Ag^3O entspricht. Späterhin [2]) hat er die Analyse dieses Silberniederschlags in einem grösseren Maassstabe wiederholt und darin 97,26 Procent Silber gefunden, was also mit dem ersten Resultat übereinstimmt. Um nun das Atomgewicht des Ozons zu bestimmen, geht er von der Annahme aus, dass der Bleiniederschlag aus 1 Atom Blei und 1 Atom Ozon, und der Silberniederschlag aus 2 Atomen Silber und 1 Atom Ozon zusammengesetzt sey, und er berechnet danach das Atomgewicht des Ozons aus dem Bleiniederschlag zu 70,4 und aus dem Silberniederschlag zu 76,25. In Folge dieses Resultats und des Umstandes, dass er die Einwirkung des Ozons bei der Bildung sowohl der Blei- als auch der Silber-Verbindung nicht genügend erklären zu können glaubt, vermuthet Osann, dass das Ozon nicht eine

1) Poggend. Ann. LXXVII, 592.

2) Das. LXXVIII, 98.

Modification von Sauerstoff ist, sondern ein dem Chlor und Brom analoger Körper, und er lässt es im Uebrigen unentschieden, ob es zusammengesetzt sey oder nicht.

Wasserstoffgas geht durch gewisse Metalle.

Louyet[1]) macht darauf aufmerksam, dass Wasserstoffgas schwammiges Platin zum Glühen bringt, wenn man das letztere hinter das Papier hält, mit dem man das Rohr überbunden hat, aus welchem Wasserstoffgas hervorströmt. Er hat ferner die Beobachtung gemacht, dass Platinschwamm auch dann glühend erhalten werden kann, wenn man ihn in Blattgold oder in Blattsilber eingewickelt hat, indem also diese beiden Metalle das Gas durch sich hindurchgehen lassen. Dasselbe, wiewohl in einem geringen Grade hat er beobachtet, wenn der Platinschwamm in Zinnfolie oder in Gutta Percha eingewickelt wurde. Dagegen scheint Wasserstoffgas nicht durch äusserst dünnes Glas zu gehen.

Bereitung des Stickgas.

Corenwinder[2]) empfiehlt zur Bereitung von Stickgas, dass man ein Gemisch von salpetrigsaurem Kali und Salmiak erhitzt. Das salpetrigsaure Kali dazu erhält man durch Einleiten der salpetrigen Säure, welche sich beim Behandeln von 1 Theil Stärke mit 10 Theilen Salpetersäure entwickelt, in eine Kalilauge von 1,38 specifischem Gewicht, bis diese Flüssigkeit bestimmt sauer reagirt. Dann vermischt man sie mit ein wenig kaustischem Kali, so dass sie alkalisch wird. Zu dieser Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann, setzt man das dreifache Volum von einer concentrirten Lösung von Salmiak. Wird sie nun allmälig erwärmt, so bildet sich Stick-

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 287.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 296.

gas in Folge der Zersetzung des entstandenen salpetrigsauren Ammoniumoxyds. Das Gas enthält ein wenig Ammoniak, und man lässt es daher zur Reinigung durch Wasser streichen, dem ein wenig Schwefelsäure zugesetzt worden ist.

Gewicht der Atmosphäre.

Schmid[1]) hat das totale Gewicht der Atmosphäre berechnet und gefunden, dass es

641 688 992 000 000 000 Kilogrammen

beträgt. Nimmt man nach neueren Bestimmungen die procentische Zusammensetzung der atmosphärischen Luft in folgender Art an:

Sauerstoff	20,76
Stickstoff	79,19
Kohlensäure	0,05,

und legt man der weiteren Berechnung die specifischen Gewichte dieser Gase zu Grunde, wie sie von Regnault gefunden worden sind, nämlich 1,106 für Sauerstoffgas, 0,971 für Stickgas und 1,529 für Kohlensäuregas, so erfährt man, dass ihre relative Quantität darin beträgt

147 460 130 000 000 000	Kilogrammen	Sauerstoff
493 715 511 000 000 000	—	Stickstoff
513 351 000 000 000	—	Kohlensäure.

Ammoniakgehalt in der Atmosphäre.

Fresenius[2]) hat schöne Versuche ausgeführt, um die Quantität von Ammoniakgas, welche in der atmosphärischen Luft enthalten ist, mit einiger Sicherheit zu bestimmen. Natürlicherweise muss diese Quantität variiren theils nach der Jahreszeit und theils nach verschiedenen Verhältnissen, welche selbst auch nur locale seyn können. Um also die Frage in ihrem ganzen Umfange zu entscheiden, werden ausge-

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 275.

2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 100.

dehnte und lange Zeit fortgesetzte Versuche erfordert, welche nur erst in Zukunft genauere Resultate geben können. Inzwischen kann jede Erforschung, welche uns auch einen noch so geringen Schritt weiter zur Wahrheit in dieser, in und wegen ihres Zusammenhangs mit dem Vegetations-Processe auf das Innigste verknüpften und daher sehr wichtigen Frage führt, nicht verfehlen, eine gewisse Aufmerksamkeit hervorzurufen. Fresenius stellte seine Versuche auf die Weise an, dass er 40 Tage und 40 Nächte lang die Luft aus der Atmosphäre in Wiesbaden durch einen Aspirator einsaugen liess, und zwar einige Fuss höher, als das von ihm bewohnte Gebäude. Die Luft musste, ehe sie durch Salzsäure ging, durch eine Schicht von Baumwolle filtriren, um sie von mechanischen Unreinigkeiten zu befreien. Die Versuche fanden in den Monaten August und September statt, und die Resultate drücken daher das Mittel von dem Ammoniakgehalte in der Atmosphäre während der beiden Monate aus. Nachdem er auf diese Weise 345250 Cub. Centimeter Tagesluft und 217050 Cub. Centimeter Nachtluft durch salzsäurehaltiges Wasser hatte streichen lassen, setzte er zu diesem Platinchlorid, verdunstete das Gemisch zur Trockne und behandelte die Masse auf gewöhnliche Weise. Nach dem Gewicht des aus dem Platinsalmiak erhaltenen Platins berechnete er den Gehalt an Ammoniak oder an kohlensaurem Ammonmmoxyd in der Luft, wiewohl er auch besondere Gegenproben mit seiner Salzsäure und Platinchlorid anstellte. Die so erhaltenen Platinquantitäten betragen für die Tages-Versuche nur 0,00024 und für die Nacht-Versuche 0,00041 Grammen, woraus hervorgeht, dass die Versuche in einem noch weit grösseren Maassstabe angestellt werden

müssen, wenn sie solche Zahlenwerthe geben sollen, dass man ihnen ein grösseres Vertrauen schenken kann. Nach der Reduction der Luft zu 0° und zu 760 M. M. Barometer Höhe berechnet Fresenius dann, dass 1000000 Gewichtstheile

Tagesluft 0,098 Gewichtstheile Ammoniak oder 0,283 Theile kohlensaures Ammoniumoxyd, und

Nachtluft 0,169 Gewichtstheile Ammoniak oder 0,474 Theile kohlensaures Ammoniumoxyd

enthalten, und dass also der totale Gehalt an Ammoniak in der Atmosphäre, welcher gestützt auf nur diese Versuche gewiss zu frühzeitig einer Berechnung unterworfen worden ist, sich auf nicht weniger als auf 4079042 Kilogrammen belaufen würde. Fresenius, welcher fand, dass sich die Ammoniak-Quantität in der Tagesluft zu der der Nachtluft verhält, wie 1:1,7, bemerkt, dass Kemp[1]) 37,5 Mal mehr Ammoniak in der Tagesluft angegeben habe, und dass also dessen Versuche sehr unzuverlässig seyen. Dieses letztere ist sehr wohl möglich; inzwischen können Kemp's Versuche vielleicht auch die Vertheidigung einer ganz anderen Frage herbeiführen, als welche Fresenius vorlegt.

Kohlensäuregehalt in der Atmosphäre.

H. und A. Schlaginweit[2]) haben am Ende August und Anfangs September die Atmosphäre in den östlichen Alpen auf den Gehalt an Kohlensäure untersucht, und zwar an 6 verschiedenen Punkten, deren Höhe über der Meeresfläche 752 und 3366 Meter betrug. In 10000 Volumtheilen Luft fanden sie den Kohlensäuregehalt zwischen 3,2 und 5,8 Volumtheilen variirend. Als allgemeine Resultate ihrer Ver-

1) Jahresbericht, XXIX, 10.
2) Poggend. Ann. LXXVI, 442.

sache glauben sie folgende Schlüsse aufstellen zu können: 1) die Höhe des Orts über der Meeresfläche übt keinen absoluten Einfluss auf die Kohlensäure-Quantität aus; 2) der Kohlensäure-Gehalt nimmt bis zu einer gewissen Höhe zu, wobei aber eine gewisse constante Grenze erreicht wird; 3) die Variationen für die Kohlensäure-Quantitäten sind geringer an hoch belegenen Stellen, als an niedrigen; 4) die Gletscher-Atmosphäre ist ärmer an Kohlensäure als die Umgebung, und 5) hat der aufsteigende Luftstrom einen bedeutenden Einfluss auf die Vertheilung der Kohlensäure. Da man jedoch aus den angeführten Versuchen erfährt, dass dazu niemals mehr als 5000 Cub. Centimeter Luft angewandt worden sind, und dass überhaupt nur 6 Versuche ausgeführt wurden, so will es mir scheinen, dass daraus noch keine umfassendere Schlüsse gezogen werden können oder wenigstens noch nicht gezogen werden dürfen.

Regnault[1]) hat den Siedepunkt des Stickoxyduls bestimmt und er hat ihn unter dem gewöhnlichen Barometerdruck sehr constant bei — 87°,904 gefunden. Stickoxydul

Despretz[2]) hat gefunden, dass das Stickoxydul einen sphäroidischen Zustand annimmt, sowohl wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur von einer Platinschale abdunsten lässt, als auch wenn man diese Schale bis zum Glühen erhitzt hat. Bringt man Stickoxydul in eine Silberschale und darauf mit dieser auf einer warmen Unterlage unter eine Luftpumpe,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 257. Compt. rend. XXVIII, 325.

2) Compt. rend. XXVIII, 143.

so bedeckt es sich schon bei den ersten Pumpzügen mit einer schneeähnlichen Masse.

Salpetersäure, wasserfreie.

Deville [1]) hat wasserfreie Salpetersäure dargestellt, dadurch dass er Chlor auf salpetersaures Silberoxyd einwirken liess. Er beschreibt dabei ausführlich alle die Vorsichtsregeln, welche beachtet werden müssen, wenn die Operation gelingen soll. Sie gehen jedoch hauptsächlich darauf hinaus, dass man Röhren von Caoutchouc zum Verbinden der Theile des Apparats vermeidet, welche den Dämpfen der wasserfreien Säure ausgesetzt sind, und darauf, dass die Einwirkung des Chlors im Anfange bei + 95° geschehen muss und dass man dann die Temperatur bis zu + 50 — 60° erniedrigt, wenn die wasserfreie Säure überdestillirt. Das Chlorgas, welches sich in einem geräumigen Ballon befindet, wird so langsam daraus durch concentrirte Schwefelsäure heraus getrieben, dass nur 2½ Liter in 24 Stunden herausströmen. Man reinigt und trocknet dieses Gas vor seiner Einwirkung auf das Silbersalz möglichst vollständig. Dieses Salz befindet sich in einem U förmigen Rohr, dessen zweites Ende man mit einem anderen Rohr in Verbindung gesetzt hat, welches zur Aufnahme der wasserfreien Säure bestimmt ist. Dieses letztere Rohr, welches ebenfalls hinabgebogen ist, wird während der Operation bis zu — 21° abgekühlt erhalten. Die wasserfreie Salpetersäure sammelt sich darin in Krystallen an, zugleich mit einer Flüssigkeit, welche salpetrige Säure zu seyn scheint, die sich dadurch gebildet hat, dass ein Theil der wasserfreien Säure während der Operation zerstört wurde. Die wasserfreie Salpetersäure krystalli-

1) Compt. rend. XXVIII, 257. Ann. de Ch. et de Phys. XXVIII, 241.

sirt in farblosen, geraden rhombischen Prismen von ungefähr 60° und 120°, und zuweilen in 6seitigen Tafeln. Sie schmilzt bei + 29 bis 30° und siedet bei + 50°. Beim Sieden zersetzt sie sich theilweise. Beim Aufbewahren in einem zugeblasenen Rohre wird sie nach einiger Zeit flüssig, und zuletzt zersprengt sie das Gefäss. Mit Wasser vereinigt sie sich unter Entwicklung von Wärme. Trocknes Ammoniakgas scheint sich bei langsamer Einwirkung damit vereinigen zu können, ohne dass sie sich zersetzt, aber beim raschen Zusammenbringen bilden sich salpetrige Säure und salpetersaures Ammoniumoxyd. Die Analyse der wasserfreien Säure hat folgendes Resultat gegeben:

	Gefunden		Berechnet
N	25,9	25,4	25,9
O^5	74,1	74,6	74,1,

welches der Formel $\ddot{\ddot{N}}$ entspricht, und diese Formel ist ausserdem durch genauere Untersuchungen der Verbindungen bestätigt worden, welche durch Vereinigung bestimmter Gewichte von dieser wasserfreien Säure mit Silberoxyd und mit Baryt dargestellt wurden.

Mohr[1]) hat einige Versuche über die Bereitung von flüssigem Ammoniak angestellt, und er hat gefunden, dass andere Proportionen zwischen kaustischem Kalk und Salmiak vortheilhafter sind, als die bis jetzt vorgeschlagenen. Wendet man gleiche Theile Kalk und Salmiak an, so bleiben 10 Procent Salmiak unzersetzt, und beim Behandeln von 2 Theilen Salmiak mit 1 Theil Kalk bleiben 20 Proc. unzersetzter Salmiak übrig. Die geringste Menge von Kalk, welche zu einer vollständigen Zersetzung des Salmiaks an- Ammoniak

1) Archiv der Pharmac. LVIII, 129.

gewandt werden muss, beträgt 5 Theile Kalk auf 4 Theile Salmiak. Ausserdem ist es am besten, die möglich geringste Menge von Wasser anzuwenden, welche gerade zu diesem Endzweck erforderlich ist. Die vortheilhafteste Quantität entspricht gleichen Theilen Wasser und Salmiak.

Schwefel. Atomgewicht desselben.

Struve[1]) hat das Atomgewicht des Schwefels dadurch bestimmt, dass er schwefelsaures Silberoxyd in erhöhter Temperatur mit Wasserstoffgas behandelte. Das erwähnte Silbersalz wird rein erhalten, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und das ausgefällte schwer lösliche Silbersalz anhaltend mit Wasser auswäscht. Das Salz, welches ohne Zersetzung in einer sehr hohen Temperatur getrocknet werden kann, wurde nach diesem Trocknen in eine Glaskugel gelegt und im Wasserstoffgas erhitzt. Anfangs gehen dabei Schwefelsäure, schweflige Säure und Wasser weg, und zuletzt auch Schwefelwasserstoff. Nach beendigtem Versuch ist dann nur noch reines Silber übrig. Bei 6 Versuchen bekam er folgende Resultate, berechnet mit Zugrundelegung des Atomgewichts vom Silber = 1350:

	Schwefelsaures Silberoxyd	Silber	Atomgewicht des Schwefels
I.	5,1860	3,5910	199,624
II.	6,0543	4,1922	199,645
III.	8,6465	5,9858	200,079
IV.	11,6460	8,0608	200,435
V.	9,1090	6,3045	200,535
VI.	9,0669	6,2778	199,777

Das Mittel dieser Versuche ist = 199,994.

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. VI, 164.

Werden dagegen jene Resultate nach dem Atomgewicht des Silbers = 1349,79 berechnet, so erhält man das Atomgewicht des Schwefels = 199,862.

Ich für mein Theil bin der Ansicht, dass diese Versuche mehr, als alle vorhergehenden über das fragliche Atomgewicht des Schwefels entscheiden. Denn vergleicht man sie mit den Versuchen von Erdmann und Marchand, so gründen sich die von Struve auf das Atomgewicht des Silbers, welches mit weit grösserer Präcision bekannt ist, als das vom Quecksilber, und ausserdem kann man ein reines schwefelsaures Silberoxyd bereiten und sich darüber bis zur völligen Gewissheit überzeugen, was gewiss nicht von Zinnober gesagt werden kann. Vergleicht man sie ferner mit der Methode, nach welcher Chlorsilber durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so folgt aus den von Struve und mir [1]) gemeinschaftlich ausgeführten Versuchen, dass gegen diese Bestimmungsweise der Einwurf gemacht werden kann, dass man das gebildete Schwefelsilber nicht völlig frei von Chlorsilber erhalten kann, abgesehen von dem Umstande, dass auch dann das Atomgewicht des Schwefels abhängig wird sowohl von dem Atomgewicht des Silbers als auch von dem des Chlors. — Es würde nun allerdings wenig Einfluss haben, ob man das Atomgewicht des Schwefels zu 199,862 oder zu 199,994 oder gerade zu 200 nimmt; aber da man in Folge der in den letzten Zeiten angestellten Versuchen es als fast völlig strenge und bewiesen ansehen kann, dass wenigstens die Atomgewichte eines Theils der Körper Multipla vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs sind, weil die Abweichungen, welche

1) Konigl. Vet. Acad. Handl. för 1848, p. 84.

davon stattfinden, geringer sind, als was die chemischen analytischen Methoden bis jetzt haben erreichen können, so scheint es mir am richtigsten zu seyn, wenn man nach den Versuchen von Struve das Atomgewicht des Schwefels zu 200 nimmt.

Bereitung der Schwefelsäure.

Mac-Dougal und Rawson[1]) haben auf eine neue Bereitungsmethode der Schwefelsäure ein Patent genommen, welche hauptsächlich darin besteht, dass sie mittelst eines Saugapparats ein Gemisch von schwefliger Säure und Wasser durch eine lange Reihe von Woulfischen-Flaschen führen, deren erste mit Salpetersäure und die übrigen mit Wasser gefüllt sind.

In Folge der Mittheilungen von Naturforschern ist es bekannt, dass es im südlichen Amerika Quellen giebt, welche freie Schwefelsäure enthalten. Als Blondeau[2]) gewisse merkwürdige geologische Verhältnisse im Bezirk Villefranche in Frankreich einem genaueren Studium unterwarf, richtete er seine Aufmerksamkeit besonders auf die Erdbrände, und er fand, dass unter anderen Producten auch freie Schwefelsäure darin auftritt. Zugleich machte er die Beobachtung, dass die sich entwickelnde schweflige Säure durch die Einwirkung der Luft und des Thons darauf in Schwefelsäure übergeht. Versuche, welche er dann anstellte, und bei welchen er schweflige Säure, Luft und Wasser gemischt über glühenden Thon leitete, glückten so, dass sich die erste in Schwefelsäure verwandelte.

Procent-Tabelle für verdünnte Schwefelsäure.

Bineau[3]) hat eine Tabelle construirt, welche sowohl das specifische Gewicht nach Beaume's Areo-

1) Chem. Gaz. 1849, p. 287.
2) Compt. rend. XXIX, 405.
3) Ann. de Ch. et dePhys. XXI, 123.

meter als auch das specifische Gewicht, wenn das des Wassers = 1,0 ist, und ausserdem auch den Gehalt an Schwefelsäure darin, sowohl rein als auch in Gestalt des einatomigen Hydrats, in einer mit Wasser verdünnten Schwefelsäure angiebt, und zwar nicht bloss bei 0° sondern auch bei + 15°. Die Tabelle ist folgende:

		bei 0°		bei + 15	
Areometergrade nach Beaumé.	Spec. Gewicht Wasser = 1,0	Procente an $\dot{H}\dddot{S}$	Procente an wasserfreier Säure	Procente an $\dot{H}\dddot{S}$	Procente an wasserfreier Säure
5	1,036	5,1	4,2	5,4	4,5
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25	1,208	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33	41,6	34
36	1,332	41,7	34,1	43	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	45,5	37,2
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	45	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60	49	61,1	50

		bei 0°		bei + 15°	
Areometergrade nach Beaumé.	Spec. Gewicht Wasser = 1,0	Procente an $\dot{H}\dddot{S}$	Procente an wasserfreier Saure	Procente an $\dot{H}\dddot{S}$	Procente an wasserfreier Säure.
50	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55	68,4	55,8
55	1,615	68,9	56,2	70	57,1
56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	1,711	76,9	62,8	78	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69	86,3	70,4
65	1,819	87,4	71,3	89,5	73
65,5	1,830	89,1	72,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66	1,842	91,3	74,5	100	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5		
66,4	1,852	95	77,5		
66,6	1,857	100	81,6		

Naumann[1]) hat nach Bineau's älteren Versuchen über das specifische Gewicht der wasserhaltigen

---

1) Journ. für pract. Chem. XLVI, 385.

Schwefelsäure die Condensation berechnet, welcher die Wasseratome unterworfen sind, je nachdem 1, 2, 3, 4 und 5 Atome Wasser mit der Schwefelsäure verbunden sind.

Krystallisirte Schwefelsäure.

Wackenroder[1]) hat gefunden, dass das Schwefelsäurehydrat, welches nach der Formel $\dddot{S} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt ist, am leichtesten gebildet und in grossen rhombisch-prismatischen Krystallen, deren Seitenkanten-Winkel 105° und 75° sind, erhalten wird, wenn man eine Schwefelsäure, welche etwas mehr als 1 Atom Wasser enthält, in einer Temperatur von einigen Graden über 0° sich selbst überlassen stehen lässt. Die Krystalle = $\dddot{S} + 2\dot{H}$ schmelzen zu einer Flüssigkeit, welche bei + 8° ein specifisch Gewicht von 1,784 hat, und welche bei + 4° völlig wieder erstarrt.

Schwefelstickstoff.

Ohne genauer die Zahlen seiner Untersuchungen mitzutheilen, hat Laurent[2]) angegeben, dass noch kein Schwefelstickstoff existire, sondern dass der Körper, welcher bisher als derselbe angesehen worden sey, ungefähr 10 Procent Sauerstoff enthalte, und dass er mittelst Schwefelkohlenstoff daraus einen Körper ausgezogen habe, welcher nach der Formel S^2HN zusammengesetzt wäre, und welchen er das Dineid der dithionigen Säure nennt, weil er durch Aufnahme von 3 Atomen Wasser in dithionigsaures Ammoniumoxyd übergehe. (Laurent nennt *Lepamide* die Verbindungen, welche als eine Säure + Ammoniak — Wasser repräsentirt werden können; *Diamide* neutrale Ammoniumoxydsalze, aus denen

1) Archiv der Pharm. LVIII, 23.
2) Compt. rend. XXIX, 557.

die Elemente von 2 Atomen Wasser ausgetreten sind, und *Dienide* dieselben Salze — 3 Atome Wasser; *Amidsäuren* die Verbindungen, welche sich durch Einwirkung von 1 Aequivalent Ammoniak auf 1 Aequivalent von einer wasserfreien Säure bilden, und *Diamidsäuren* die aus 1 Aequivalent Ammoniak und 2 Aequivalenten von einer wasserfreien Säure entstehenden Verbindungen.

In derselben Abhandlung, auf welche ich zu einem weiteren Bericht nicht wieder zurückkommen zu müssen glaube, weil die übrigen Gegenstände darin nur im Vorbeigehen erwähnt werden, hat Laurent auch seine Ansichten über die Natur der Verbindungen vorgelegt, welche in vielen Fällen durch den Einfluss des Ammoniaks gebildet werden, und da er dabei der Ansicht ist, dass seine Formeln den Vorzug seiner Ansichten viel mehr unterstützen als diejenigen, welche sich auf den Grund der primitiven dualistischen Theorie entwickelt haben, so will ich mich hier damit begnügen, gewisse seiner Folgerungen und Aufstellungen mit seiner eigentlichen Nomenklatur und Atomgewichtszahlen aufzuführen.

"Biammoniakalisches Schwefelchlorür ist ein Gemenge von Salmiak und dem vorhin erwähnten Dienid, ausser ein wenig Schwefel und anderen krystallinischen Stoffen. Die Haupt-Reaction ist $S, Cl^2 + H^2, HN = S, HN + H^2, Cl^2$."

"Ammoniakalisches Chlorur vom Schwefel ist nur ein Gemenge, welches Salmiak und wahrscheinlich dithionigsaures Chloramid enthält, weil $S^2Cl^2, Cl^2Cl^2 + H^2, H^4N^2 = S^2Cl^2, H^4N^2 + H^2, Cl^2$. Dieses Gemisch verändert nach Soubeiran seine Natur beim Erhitzen bis zu + 100°, ohne dass es eine Veränderung im Gewicht erfährt, und dieses hat sei-

nen Grund in der Umsetzung des Chloramids zu Salmiak und einem anderen Chlor-haltigen Amid, weil $S^2Cl^2H^4N^2 = S^2ClN + ClH^4N$. Dieses letzte Chloramid ist Soubeirans Clorosulfure sulfazotique."

"Der braune Körper $S^7H^6N^6$ kann nicht diese Zusammensetzung haben. Nimmt man S^8 darin an, so sieht man, dass er mit dem Dienid der dithionigen Säure isomerisch ist, oder dass er auch vielmehr ein Gemenge von diesem Dienid und einem braunen färbenden Körper seyn kann."

"Ammoniakalisches Schwefelsubchlorür ist wahrscheinlich auch nur ein Gemenge."

"Acide sulfomique SO^5NH^2, H."

"Acide sulfomique demichloree $S\genfrac{}{}{0pt}{}{O^{5/2}}{Cl}NH^2$, H."

"Sulfamate d'Ammonium SO^3NH^2, Am (Paras. de Rose)"

"Sulfamate d'Ammonium demichlor. $S\genfrac{}{}{0pt}{}{O^{5/2}}{Cl}NH^2Am + Aq$."

"Acide disulfamique S^2O^6NH, H^2."

"Disulfamate d'Ammon S^2O^6NH, Am^2 (Sulfam. de Jacq.)"

Schwarzer Phosphor.

Kocht man das rothe Phosphoroxyd, welches gebildet wird, wenn man Sauerstoffgas auf unter Wasser schmelzenden Phosphor strömen lässt, mit concentrirter Schwefelsäure, so verändert es nach Osann [1]) bald sein Volum und seine Farbe, indem es ein schwarzgraues Ansehen annimmt. Beim fortgesetzten Kochen scheidet sich ein schwarzes Pulver ab, während die Masse eine graubraune Farbe bekommt. Das dunkle Pulver soll nun der sogenannte schwarze Phosphor seyn; aber da Osann bei der Analyse ein wenig Kupfer darin fand, so hält er es für eine Möglichkeit, dass der schwarze Phosphor kein reiner

1) Poggend. Ann. LXXVII, 592.

Phosphor sey, sondern dass die schwarze Farbe von eingemengtem Phosphorkupfer herrühre.

Regnault[1]) hat die specifische Wärme des erstarrten Phosphors zwischen — 77°,75 und + 10° = 0,1740 gefunden. Person hat sie früher zwischen — 21° und 7° = 0,1788 und Regnault zwischen + 10° und + 30° = 0,1887 gefunden. Dessains fand die specifische Wärme des flüssigen Phosphors zwischen + 45 und 50° = 0,2006, und Person zwischen + 44°,2 und + 51° = 0,2045. Hieraus folgt, dass sich die Wärmecapacität des Phosphors mit der Zunahme der Temperatur gleichzeitig vermehrt, dass sie aber keinen stärkeren Sprung macht, wenn der Phosphor flüssig wird.

Phosphormetalle.

Schrötter[2]) hat einige Phosphormetalle auf die Weise dargestellt, dass er die Metalle in Pulverform in Phosphordämpfen erhitzte. Die dabei erhaltenen Verbindungen wurden pulverisirt, und wenn es als nöthig erkannt wurde, noch ein Mal in Phosphordämpfen erhitzt. Die folgenden Metalle, welche in der Ordnung aufgeführt sind, wie sie sich in niedriger Temperatur mit dem Phosphor vereinigen, rufen bei dieser Vereinigung ein Feuer-Phänomen hervor: Palladium, Platin, Nickel, Kobolt, Eisen, Kupfer, Mangan, Iridium. Dagegen vereinigen sich Zink und Zinn mit dem Phosphor ohne Feuer-Erscheinung, und Silber und Gold vereinigen sich in niedrigerer Temperatur mit dem Phosphor und verlieren diesen wieder in höherer Temperatur.

Phosphorpalladium entspricht der Formel PdP, indem es bei der Analyse 64,73 Procent Palladium

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 269.
2) Wiener Acad. Berichte. Mai 1849, S. 301.

und 35,27 Proc. Phosphor gab, während nach der Rechnung das erstere 62, 52 und der letztere 37,48 Proc, betragen würde. Es hat 8,25 specifisches Gewicht, ist silberweiss, spröde und krystallinisch, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zersetzt sich dadurch vollständig, löst sich leicht in Salpetersäure, wird aber nur wenig von Salzsäure angegriffen.

Phosphorplatin, PtP, gab bei der Analyse 75,37 Procent Platin und 24,63 Proc. Phosphor, während es nach der Rechnung 73,37 Procent von dem ersteren und 26,63 Procent von dem letzteren enthält. Es ist grau, metallisch glänzend, hat 8,77 specifisches Gewicht, löst sich nicht in Salzsäure auf und zieht auch keine Feuchtigkeit aus der Luft an, wird aber leicht von Königswasser aufgelöst.

Phosphornickel, Ni^4P, gab bei der Analyse 73,52 Proc. Nickel und 26,48 Proc. Phosphor, während die Rechnung 73,45 von dem ersteren und 26,53 Proc. von dem letzteren ergiebt. Es ist weissgrau, krystallinisch, metallisch glänzend, hat 5,99 specif. Gewicht, löst sich leicht in Salpetersäure, wird aber nicht von Salzsäure angegriffen.

Phosphorkobalt, Co^5P, zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 71,59 Proc. Kobalt und 28,41 Proc. Phosphor, nach der Rechnung erhält man 73,45 Proc. Kobalt und 26,55 Proc. Phosphor. Es ist der Nickelverbindung ähnlich, und hat 5,62 specif. Gewicht.

Phosphorkupfer, Cu^4P, gab bei der Analyse 79,2 Proc. Kupfer und 20,8 Proc. Phosphor, zufolge der Rechnung enthält es 79,84 Proc. Kupfer und 20,16 Proc. Phosphor. Es bildet sich bei der oben angegebenen Methode, wird aber das danach erhaltene Phosphorkupfer längere Zeit mit Kohle in einem verschlossenen Tiegel geschmolzen, so geht Phosphor

davon weg und es bleibt dann ein anderes Phosphorkupfer zurück = Cu^6P, dessen Analyse 86,22 Proc. Kupfer und 13,78 Proc. Phosphor gab, während aus der Rechnung ein Gehalt von 85,59 Proc. Kupfer und 14,41 Proc. Phosphor folgt. Dasselbe ist sehr glänzend, spröde, hat 6,75 specif. Gewicht, wird wenig von Salzsäure angegriffen, aber sehr leicht von Salpetersäure.

Phosphoreisen, Fe^2P, zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 63,65 Proc. Eisen und 36,35 Proc. Phosphor, die Rechnung giebt 63,83 Proc. Eisen und 36,17 Proc. Phosphor.

Phosphormangan, Mn^6P, gab bei der Analyse 86,36 Proc. Mangan und 13,64 Proc. Phosphor, während die Rechnung 83,8 Proc. Mangan und 16,2 Procent Phosphor ausweist. Es ist unlöslich in Salzsäure, aber leicht löslich in Salpetersäure, und hat 4,94 specifisches Gewicht.

Phosphoriridium, IrP, zeigte bei der Analyse 75,3 Procent Iridium und 24,7 Proc. Phosphor, nach der Rechnung dagegen 75,51 Proc. Iridium und 24,49 Procent Phosphor.

Phosphorzink, Zn^5P, enthält zufolge der Analyse 77,6 Proc. Zink und 22,4 Proc. Phosphor, nach der Rechnung 75,28 Proc. Zink und 24,72 Proc. Phosphor. Es ist grau, hat 4,76 specif. Gewicht und löst sich leicht in Salzsäure.

Phosphorzinn, Sn^2P, enthält nach der Analyse 77,95 Proc. Zinn und 22,05 Proc. Phosphor, nach der Rechnung 78,66 Procent Zinn und 22,34 Proc. Phosphor. Es ist weiss, lässt sich theilen, ist spröde und hat 6,56 specif. Gewicht. Es löst sich leicht in Salzsäure aber von Salpetersäure wird es nicht angegriffen.

Phosphorsilber. Ag^2P^5, gab bei der Analyse 69,25 Proc. Silber und 30,75 Proc. Phosphor, während die Rechnung 69,75 Proc. Silber und 30,25 Proc. Phosphor ausweist. Die Verbindung ist schwierig darzustellen, grau, hat 4,63 spec. Gewicht, wird nicht von Salzsäure angegriffen aber leicht von Salpetersäure aufgelöst.

Phosphorgold, Au^2P^5, gab bei der Analyse 79,77 Proc. Gold und 20,23 Proc. Phosphor, nach der Rechnung enthält es 80,32 Proc. Gold und 19,68 Proc. Phosphor. Es ist ebenfalls schwierig darzustellen, hat eine gelbe Farbe, 6,67 specif. Gewicht, und verändert sich nicht durch Salzsäure. Salpetersäure oxydirt den Phosphor darin und lässt metallisches Gold ungelöst zurück.

Chlor, Atomgewicht desselben.

Laurent[1]) hat die Frage zu entscheiden gesucht, ob das Aequivalentgewicht des Chlors 442,6 oder 443,75 ist. Es wurden zwei langhalsige, fast gleich schwere Glaskolben von der Grösse eines Hühnerei's auf einer Wage ins Gleichgewicht gebracht und auf die eine Schale 5,38125 Grammen gelegt (= 3 × 1,350, welches das angenommene Atomgewicht des Silbers ist + 3 × 0,44375, oder das Aequivalentgewicht des Chlors. Man nahm dann 4,050 (= 3 × 1,350) Grammen von den Gewichten weg und legte an die Stelle desselben ein gleiches Gewicht Silber. Dann wurde in beide Kolben eine gleich grosse Quantität von Salpetersäure und von Salzsäure gegossen, und beide gleichzeitig erwärmt, verdunstet und der Rückstand geglüht, bis das Chlorsilber geschmolzen war. Darauf wurden beide Kolben gewogen; nachdem jedoch von der Schale, auf welcher

1) Compt. rend. XXIX, 5.

sich der Kolben mit dem Chlorsilber befand, 1,331 Grammen weggenommen waren. Da Laurent dabei in 3 Versuchen ein vollkommenes Gleichgewicht gefunden hat, so zieht er daraus den Schluss, dass das Aequivalentgewicht des Chlors = 443,75 oder 35,5 Mal so gross als das des Wasserstoffs ist.

Zersetzung der Salzsäure im Sonnenlicht.

Fischer [1]) hat die Beobachtung gemacht, dass sich Salzsäure in Chlor und in Wasserstoff zersetzt, wenn Sonnenlicht darauf einwirkt, und dass diese Zersetzung noch rascher stattfindet, wenn metallisches Gold einwirkt, um sich mit dem freiwerdenden Chlor zu vereinigen.

Zersetzung des Chlorphosphors.

Persoz und Bloch [2]) geben an, dass sich beim Behandeln von Phosphorsuperchlorid mit starker Salpetersäure ausser Phosphorsäure noch ein anderes Product bildet, welches ausser Chlor und Stickstoff noch Sauerstoff enthält. Behandelt man Phosphorsuperchlorid mit salpetriger Säure, so erhält man ausser Phosphorsäure eine zusammengesetzte Verbindung von Chlor, Sauerstoff und Stickstoff. Salpetersäure und salpetrige Säure wirken so heftig auf Phosphorsuperchlorür, dass Explosion eintritt. Leitet man gasförmiges Phosphorsuperchlorid über erhitztes schwefelsaures Quecksilberoxyd, so bildet sich eine der Formel $PCl^5 + \dddot{S}$ entsprechende Verbindung: *schwefelsaures Phosphorsuperchlorid.* Leitet man dasselbe aber in wasserfreie Schwefelsäure, so entsteht eine andere Verbindung = $PCl^5 + 2\dddot{S}$, d. h. *zweifach-schwefelsaures Phosphorsuperchlorid.* Die beiden letzteren Verbindungen sind bei gewöhnlicher Tem-

1) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 70.
2) Compt. rend. XXVIII, 86.

peratur flüssig und sie lassen sich in bestimmten Temperaturgraden verflüchtigen. Durch Wasser werden sie in Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. — Leitet man trocknes schwefligsaures Gas über Phosphorsuperchlorid, so bildet sich eine weisse Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung verflüchtigt werden kann, und welche nach der Reinigung von $PCl^5 + 2\dot{S}$, d. h. von *zweifach-schwefligsaurem Phosphorsuperchlorid* ausgemacht wird. Durch Wasser wird dieselbe in Phosphorsäure, schweflige Säure und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt. — Dampfförmiges Phosphorsuperchlorid wird von wasserfreier Phosphorsäure absorbirt, und es entsteht dadurch eine farblose Flüssigkeit, welche bei einer bestimmten Temperatur kocht und welche durch Wasser in Phosphorsäure und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Persoz und Bloch vermuthen, dass sie von $PCl^5 + \dddot{P}$ ausgemacht werde. In einer späteren Abhandlung geben dieselben Chemiker[1]) an, dass es ihnen geglückt sey, ein *wolframsaures Phosphorsuperchlorid* = $PCl^5 + \dddot{W}$ darzustellen, welches über 0° flüssig ist, aber welches in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis erstarrt. Es kocht jedoch erst bei + 95°. — Ausserdem haben sie eine farblose, nicht krystallisirende, flüssige Verbindung von Phosphorsuperchlorid mit arseniger Säure dargestellt, welche bei + 110° siedet. — Durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Realgar haben sie eine zusammengesetzte Verbindung erhalten, die bei + 85° kocht.

Krämer[2]) hat gefunden, dass wenn man trocknes

1) Compt. rend. XXVIII, 389.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 297.

schwefligsaures Gas über Phosphorsuperchlorid leitet, sich diese beiden Körper mit einander vereinigen unter starker Wärme-Entwicklung und Bildung einer grünlichen Flüssigkeit, welche bei der Rectification etwas schweflige Säure abgiebt, und ein wasserklares Destillat liefert, welches leicht Wasser anzieht, die Augen stark angreift und zum Husten reizt, welches das Licht stark bricht und Jod auflöst. Es hat 1,667 specifisches Gewicht bei + 14° und siedet bei + 100°. Durch Wasser wird es in Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und in schweflige Säure zersetzt. Es löst Phosphorsuperchlorid in bedeutender Menge auf, und dasselbe schiesst daraus beim Erkalten fast vollständig in quadratischen Tafeln wieder an, während Davy dasselbe durch Schmelzen in Prismen krystallisirt bekam. Krämer fand die Zusammensetzung folgendermassen, wobei a das rectificirte Praeparat bedeutet und b dasselbe, nachdem darin aufgelöstes Phosphorsuperchlorid wieder daraus auskrystallisirt worden war:

	a	b	Berechnet
$\dot{P}$	11,73	12,12	11,71
Cl^5	64,24	65,48	64,87
$\dot{S}^2$	12,23	11,44	11,71
O^4	11,80	10,96	11,71

Dieses Resultat stimmt mit der Formel $PCl^5 + 2\ddot{S}$ überein, d. h. es ist zweifach-schwefligsaures Phosphorsuperchlorid, welches auch Persoz und Bloch dargestellt haben. — Leitet man schwefligsaures Gas in die letztere Verbindung, so nimmt diese noch 1 Atom von der $\ddot{S}$ auf, was jedoch mit einer so geringen Verwandtschaft darin gebunden gehalten wird, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur davon wieder wegdunstet, und noch viel leich-

er beim Erhitzen. Inzwischen hat Krämer bei der Analyse desselben Zahlen erhalten, die sehr nahe mit der Formel $PCl^5 + 3S$ übereinstimmen. Dieser Körper hat ein geringeres specif. Gewicht und ein geringeres Lichtbrechungsvermögen als der vorhergehende.

Verbindungen des Phosphors mit Salzbildern.

Gladstone [1]) hat die Verbindungen des Phosphors mit Salzbildern untersucht, wobei er zunächst eine Menge Fälle durchgeht, unter welchen sich die höchsten Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und Jod zu den niedrigeren Verbindungsstufen reduciren. Er hat dabei unter andern gezeigt, dass bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Phosphorsuperbromid zuerst Phosphorsuperbromür und Bromwasserstoff und zuletzt, wenn man die Einwirkung lange genug fortdauern lässt, nur Phosphor und Bromwasserstoff gebildet werden. Reines Wasserstoffgas verwandelt das Superbromid zwar in Superbromür, aber es wirkt nicht weiter darauf ein. Das Superchlorid wird nicht durch Wasserstoffgas zersetzt. Schwefelwasserstoff zersetzt die Verbindungen des Phosphors mit 3Cl und mit 3Br unter Bildung von PlS^3 und der Wasserstoffverbindung der Salzbilder.

Lässt man Phosphorsuperbromid (PBr^5) sich vollständig in feuchter Luft zersetzen, so bildet sich ein rother zäher Körper, der beim Erhitzen in einem Destillationsgefässe zuerst Bromwasserstoffsäure giebt, und darauf bei + 180° ein Destillat, welches eine farblose, schwere Flüssigkeit ist, die sich mit Wasser vermischen lässt, welche sich aber dadurch in Phosphorsäure und in Bromwasserstoff verwandelt. Sie löst sich in Terpenthinöl, Aether und Schwefelsäure

1) Phil. Magaz. XXXV, 345.

und wird aus der Lösung in der letzteren durch Wasser unverändert wieder gefällt. Salpetersäure zersetzt sie und macht daraus Chlor frei. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
P	10,77	—	11,29
Br^5	82,50	83,11	83,06
O^2	—	—	5,65,

wonach Gladstone sie mit der Formel PBr^5O^2 repräsentirt, welche jedoch wohl in $3PBr^5 + 2\ddot{\overline{P}}$ verwandelt werden muss, und daraus folgt dann wieder, dass der dafür vorgeschlagene Name Phosphoroxybromid in Phosphoracibromid zu verändern ist. Gladstone giebt an, dass der Siedepunkt derselben zwischen + 170° und + 200° liegt. Da Phosphoracichlorid nach Wurtz[1]) bei + 110° siedet, so sollte diese Verbindung (wenn man dabei die Beobachtung von Kopp zu Grunde legt, nach welcher 3 Aequivalente Brom den Siedepunkt um 96° erhöhen, wenn sie 3 Aequivalente Chlor ersetzen) bei + 206° sieden, einer Temperatur, welche jedoch nach Gladstone bestimmt zu hoch ist. — Bei der Zersetzung des Phosphoracibromids durch Wasser wird gewöhnlich noch ein anderer, in Kali und in Salpetersäure unlöslicher brauner, harzähnlicher Körper gebildet, welcher eigenthümlich riecht, welcher aber wegen Mangel an Material nicht genauer untersucht worden ist.

Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorsuperbromid erhält man nach Gladstone unter Bildung von Bromwasserstoffsäure eine Flüssigkeit, welche bei + 200° farblos überdestillirte, und

1) Jahresbericht XXVIII, 30.

welche sich durch Wasser zersetzt in Schwefel, Bromwasserstoffsäure und in phosphorige Säure. Sie löst sich in Aether, aber sie ist unlöslich in Schwefelsäure, wofern sie nicht warm ist, wobei sie dann aber zersetzt wird, unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bromschwefel. Die quantitativen Bestimmungen dieses Körpers deuten zwar auf eine der Formel $3PBr^5 + PS^5$ entsprechende Zusammensetzung hin, aber sie weichen doch zu sehr von dem berechneten Resultat ab, als dass man ein völliges Vertrauen dazu haben könnte.

Setzt man Phosphorsuperchlorür so lange zu einer Verbindung von Brom und Jod, bis sich Krystalle in ansehnlicher Menge gebildet haben, welche man dann sorgfältig gegen den Zutritt von feuchter Luft geschützt auf einem porösen Ziegelstein trocknet (bei der Destillation werden sie zersetzt), so entsteht, wie Gladstone gezeigt hat, keine Doppelverbindung von Chlorphosphor und Bromphosphor, sondern eine Verbindung, welche hauptsächlich von Phosphorsuperbromid mit eingemengtem Chlorjod ausgemacht wird.

Durch Destillation von Phosphorsuperbromür oder Phosphoracibromid bekam Gladstone in der Retorte zuweilen einen krystallinischen Rückstand. Zuweilen bildete sich derselbe auch bei einer unvollständigen Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Phosphorsuperbromid, wenn sich dieses in Acichlorid verwandeln sollte. Diese Krystalle waren durchsichtig und farblos; sie zersetzten sich durch Wasser, schmolzen in gelinder Wärme und sublimirten sich dann, aber mit Zersetzung, indem sie darauf nicht wieder krystallisirten. Ihre Zusammensetzung, welche folgendermassen gefunden wurde:

Phosphor	12,0
Brom	84,2
Sauerstoff und Verlust	3,8;

veranlasst die Frage; ob sie nicht eine isomerische Modification von dem flüssigen Phosphoracibromid sind?

Brom, specif. und latente Wärme desselben. Regnault[1]) hat die specifische Wärme des Broms bestimmt. Für das flüssige Brom fand er sie = 0,11294 zwischen 48°,35 und 11°,57; = 0,11094 zwischen + 48° und 10°, und = 0,10513 zwischen + 10° und — 7°,2. Das Brom erstarrt bei — 7°,32 und die specifische Wärme desselben zwischen — 77°,75 und — 22°,26 ist = 0,08413. Die latente Wärme desselben ist = 26,185.

Bromwasserstoff und Jodwasserstoff. Zur Bereitung von Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff empfiehlt Mené[2]) die Anwendung von krystallisirtem unterphosphorigsaurem Kalk (4 Theile) oder krystallisirtem schwefligsaurem Natron (6 Theile). Sie werden mit 1 Theil Wasser durchfeuchtet und der erstere mit 5 Theilen Brom oder Jod, und das letztere mit 3 Theilen Brom oder Jod versetzt. Der Bromwasserstoff entwickelt sich dann ohne Erwärmung des Gemisches, aber für die Entwickelung von Jodwasserstoff muss Wärme angewandt werden. Das entwickelte Gas wird dadurch gereinigt, dass man es durch Amianth filtriren lässt und dann über Quecksilber auffängt. Die Reaction geschieht dabei nach folgender Vorstellung:

$$4Br + Ca\dot{P} + 4\dot{H} = Ca\ddot{P} + 4HBr$$ oder

$$Br + Na\ddot{S}\dot{H} = Na\ddot{S} + HBr.$$

Jodcyan im Jod. Die Verunreinigung des Jods mit Jodcyan, welche schon früher beobachtet worden, ist wiederum von

1) Ann. d. Ch. et de Phys. XXVI, 268.
2) Compt. rend. XXVIII, 478.

Klobach[1]) bestätigt worden, welcher bei der Sublimation von 80 Pfund des im Handel vorkommenden Jods nicht weniger als 12 Unzen Jodcyan in langen weissen Krystallen sublimirt bekam.

Fluor, Aequivalentgewicht desselben.

In der Ueberzeugung, dass Fluor in seinen chemischen Verhältnissen nicht eben so gut mit Chlor, Jod und Brom verglichen werden könne, als wie mit Sauerstoff, Schwefel u. s. w., woraus wiederum folgen würde, dass es ein Aequivalentgewicht haben muss, welches ein Multiplum von dem des Wasserstoffs ist, hat Louyet[2]) einige Untersuchungen ausgeführt, um diese Ansicht zu beweisen. Bei 3 Versuchen, in denen er natürlichen Flussspath mit Schwefelsäure zersetzte, bekam er 173,53 Theile schwefelsauren Kalk aus 100 Theilen Fluorcalcium, und dieselbe Quantität von dem neuen Kalksalz wurde auch erhalten, als er den Versuch mit künstlich bereitetem Fluorcalcium wiederholte. Legt man hier das Atomgewicht des Schwefels = 200 und das des Calciums = 250 für die Berechnung zu Grunde, so führen jene Bestimmungen zu einem Aequivalentgewicht von 240 für das Fluor. Inzwischen glaubte Louyet, diesen Werth doch auch noch auf anderen Wegen als den wahren prüfen zu müssen, und er bereitete daher Fluornatrium und zersetzte dieses mit Schwefelsäure; aber da er dabei als Mittel von 3 Versuchen 168,467 Theile schwefelsaures Natron aus 100 Theilen Fluornatrium bekam, was mehr beträgt als erhalten werden musste, wenn man das Aequivalentgewicht des Fluors zu 240 annimmt, und da ausserdem das Atomgewicht des Natriums nach Pelouze =

1) Archiv der Pharmac. LX, 34.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 291.

287,2 nicht als völlig sicher anzusehen seyn soll, so ist er der Ansicht, dass man auf eine nach diesen Versuchen berechnete Aequivalentzahl für das Fluor kein völliges Vertrauen haben könne, und dieses um so viel mehr, da diese Versuche nicht mit einer solchen Genauigkeit angestellt werden konnten, dass nicht Veranlassungen zu Verlusten sehr wahrscheinlich gewesen wären. Er zog es daher vor, von Neuem den natürlichen Flussspath mit Schwefelsäure zu behandeln, aber er reinigte das völlig durchsichtige Mineral vorher erst durch angemessenes Behandeln mit Salzsäure. Indem er nun bei 6 Versuchen 174,2, 174,4, 174,5, 174,4, 174,35 und 174,35 Theile schwefelsauren Kalk von 100 Theilen Fluorcalcium bekam, also als Mittel 174,36 Theile, und da ein Aequivalentgewicht für das Fluor von 237,5 voraussetzt, dass dieses Gewicht hätte 174,358 betragen sollen, so hält er es für entschieden, dass die Zahl 237,5 das richtige Aequivalentgewicht für das Fluor ausdrückt, was nur um 1,67 höher ist, als Berzelius gefunden hat, wenn man nämlich dessen Zahlenresultate mit der Zahl 250 für Calcium und 200 für Schwefel berechnet. Um diese Zahl zu controliren, versuchte Louyet die Zersetzung von Fluorbarium mittelst Schwefelsäure, nachdem das Salz in starker und siedender Salpetersäure aufgelöst worden war. Dabei bekam er als Mittel von 3 Versuchen 133,1 Theile schwefelsauren Baryt von 100 Theilen Fluorbarium, aber sowohl die Schwierigkeit ein reines Fluorbarium darzustellen, als auch die Unsicherheit, mit welcher noch das Atomgewicht des Bariums behaftet ist, veranlassen ihn mit Grund zu der Ansicht, dass auf diese Versuche keine zuverlässige Berechnung gegründet werden könne. Drei neue Versuche mit künstlich

bereiteten Fluorcalcium gaben als Mittelzahl 174,167 schwefelsauren Kalk, und bei Versuchen mit Fluorblei bekam er als Mittelzahl 123,56 Theile schwefelsaures Bleioxyd von 100 Theilen Fluorblei, welchem Resultat er jedoch keinen grossen Werth zuerkennt, sondern er nimmt es in Folge der ersteren Versuche als bewiesen an, dass das Aequivalentgewicht des Fluors 237,5, d. h. 19 Mal grösser als das des Wasserstoffs ist. Natürlicherweise dürfte es gewagt erscheinen, wenn man die von Louyet bestimmte Zahl nicht als sicher annehmen wollte, aber wenn man seine Abhandlung aufmerksam durchliest und sich dabei eine Menge von Fragen stellt, welche wichtig zu seyn scheinen, und welche zu beantworten sind, ehe man sich auf diese Zahl vollkommen verlassen kann, indem man dabei auf eine Menge von Einwürfe stösst, welche von ihm weder aufgestellt noch widerlegt worden sind; so will es mir scheinen, dass der bestimmten Zahl kein grösserer Werth zuerkannt werden kann, und dieses um so viel mehr, da alle die Einwürfe, welche man sowohl gegen die Versuche von Louyet als auch von Berzelius machen kann, viel eher zu dem Resultat führen, dass auch die frühere niedrigere für das Aequivalentgewicht des Fluors bestimmte Zahl aller Wahrscheinlichkeit nach wohl etwas zu hoch, aber nicht zu niedrig ist.

Schönbein [1]) hat gezeigt, dass Kohlenpulver eine desoxydirende Wirkung hat, selbst wenn Lösungen damit geschüttelt werden, und dass dadurch sowohl Eisenoxydsalze als auch Quecksilberoxydsalze mehr oder weniger zu Oxydulsalzen reducirt werden, wenn Kohlenstoff.

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 521.

man die Lösungen dieser Salze mit Kohlenpulver schüttelt.

Esprit[1]) hat einige Versuche über das Vermögen der Kohle, Salze und gewisse organische Körper aus ihren Lösungen auszufällen, angestellt, und er zieht aus den Resultaten den allgemeinen Schluss, dass diese Eigenschaft den Kohlen nicht bloss in Folge ihrer Porosität zukommt, sondern dass sie auch durch eine eigne Affinität bedingt sey. Diesen Schluss glaubte er in Folge der Resultate von ähnlichen Versuchen ziehen zu können, welche er mit Bimstein und Platinschwarz anstellte, von welchen beiden Körpern sich das letztere zwar etwas mehr durch sein entfärbendes Vermögen von gewissen Stoffen auszeichnet, aber doch diese Eigenschaft bald verliert. Im Uebrigen lässt sich kein Auszug aus der Abhandlung machen.

Siedepunkt der Kohlensäure.

Regnault[2]) hat den Siedepunkt der Kohlensäure bestimmt und er hat ihn bei 767,3 M. M. Barometerhöhe zu — 78°,16 gefunden. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether sank das Luft-Thermometer auf — 78,26.

Oxalsäure mit Salpetersäure.

Reinsch[3]) giebt an, dass die glasglänzenden Krystalle, welche sich beim Erkalten einer Lösung von verwitterter Oxalsäure in etwas warmer rauchender Salpetersäure absetzen, eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Oxalsäure und Salpetersäure sind, die sich durch Wasser zersetzt, und welche in freier Luft fortwährend Salpetersäure abgeben, wobei sie weiss werden und bedeutend aufschwellen.

1) Journ. de Pharm. XVI, 192. 264.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 257.
3) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 180.

Da ich es nicht für zweckmässig halte, an jedem betreffenden Orte die übrigen Doppelsäuren aufzuführen, welche Salpetersäure enthalten, und welche, gleichwie die Verbindung mit Oxalsäure, nur angedeutet worden sind, ohne dass sie genauer untersucht wurden, so halte ich es für hinreichend anzuführen, dass nach Reinsch ähnliche Verbindungen existiren mit Borsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Benzoesäure, und was die Verbindung mit der letzteren anbetrifft, so scheint er keine Kenntniss über die hierhin gehörende Verbindung gehabt zu haben, welche schon lange in der Wissenschaft bekannt gewesen ist.

Bor, Atomgewicht desselben.

Laurent [1]) giebt an, dass sich Wasserstoffgas entwickelt, wenn man Eisen in Borax wirft, der eine Zeitlang geschmolzen erhalten worden ist. Da dieses nur davon herrühren kann, dass der geschmolzene Borax noch etwas Wasser enthält, so vermuthete er, dass das bisher für Bor angenommene Atomgewicht = 136,2, welches sich auf den Wassergehalt im Borax gründet, eine Berichtigung erfordere, und da er bei 2 Versuchen den Wassergehalt im Borax zu 47,15 und 47,2 gefunden hatte, während Berzelius darin nur 47,1 Proc. fand, so ist er der Ansicht, dass das Atomgewicht des Bors, wenn man die Borsäure als $\dddot{B}$r betrachtet, = 137,5 oder 11 Mal so gross als das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs sey.

Krystallisirte Oxyde.

Daubrée [2]) hat gezeigt, dass wenn man Titanchlorid, Zinnchlorid und Chlorkiesel mit Wasser durch ein glühendes Porcellanrohr leitet, Titansäure, Zinnoxyd und Kieselsäure gebildet werden, die sich da-

1) Compt. rend. XXIX, 7.
2) Das. XXIX, 227.

bei in Krystallen absetzen. Die Krystalle der Titansäure und des Zinnoxyds stimmen mit denen des Brookits überein. Das specif. Gewicht des Zinnoxyds ist 6,72. Dasselbe ist farblos und so hart, dass es Glas ritzt. Die auf diese Weise gebildete Kieselsäure besitzt einen muschligen Bruch und eine warzige Oberfläche, an der man hier und da Krystallflächen bemerkt. Sie setzt sich an den Stellen des Rohrs ab, welche ausserhalb des Ofens liegen, und welche nicht über + 300° erhitzt sind.

Specifische Wärme des Kaliums.

Regnault[1]) hat die specif. Wärme des Kaliums in niedriger Temperatur bestimmt, und er hat sie mit der des Blei's unter denselben Umständen verglichen. Er fand sie bei dem Versuche, auf welchen er das grösste Vertrauen setzt, 5,4 Mal grösser als die des Blei's. Da nun das Gesetz, nach welchem sich die specifische Wärme der Körper umgekehrt verhält, wie ihre Atomgewichte, nicht gültig bleibt, wenn man für das Kalium das von Berzelius bestimmte Atomgewicht annimmt, dass es aber auch für das in Rede stehende Metall vollkommen geltend bleibt, wenn man das Atomgewicht halbirt, so glaubt Regnault, dass dieses geschehen müsse; und dass also das Kali als aus 2 Atomen Kali und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt zu betrachten sey = K̇. Dass die Atomgewichte für Silber und Natrium halbirt werden sollen, hat er schon früher darzulegen gesucht, wobei er sich ebenfalls auf die an diesen Körpern beobachtete specifische Wärme stützt. Bevor man jedoch eine solche Halbirung der Atomgewichte dieser Körper annimmt, dürfte es aber wohl noch erst erforderlich werden, die Zusammensetzung der Superoxyde dieser

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 261.

Metalle zu untersuchen, und die Atomgewichte sämmtlicher Elemente mit aller Schärfe zu bestimmen. Dabei können dann vielleicht umfassende Ansichten entstehen, welche, wenn man sie einer gemeinschaftlichen Betrachtung unterwirft, solche Gründe herausstellen, dass sich richtigere Auffassungen, als die gegenwärtigen, geltend machen. Wenn man aber auf den Grund einer Abweichung und dieser nur in einem Falle, welcher gewiss noch als nur ein hypothetischer angesehen werden kann, eine Störung in unseren älteren Ansichten, welche uns mit sicheren Schritten vorwärts geführt haben, machen wollte, so würde man wahrscheinlich der Zeit und der Erfahrung zuvorkommen und eben dadurch Gefahr laufen, häufig gezwungen zu werden, Veränderungen in wichtigen Theilen vorzunehmen, und folglich das leitende Princip verlieren, welches sich bis jetzt von grosser Wichtigkeit gezeigt hat. Eine andere Sache aber ist es, wenn Chemiker selbst Fragezeichen für alle solche Einzelheiten im Bereiche der Wissenschaft aufstellen, welche einer genaueren Erforschung bedürfen.

Zur Bestimmung des Atomgewichts für Barium hat Struve [1]) die Methode von Berzelius wiederholt, nach welcher ein bestimmtes Gewicht von Chlorbarium in schwefelsauren Baryt verwandelt wird. Hundert Theile Chlorbarium gaben bei 2 Versuchen 112,0912 und 112,0964 Theile schwefelsauren Baryt, wovon das Mittel 112,0938 ist. Berzelius erhielt die Zahl 112,175. Aber Struve bemerkt, dass derselbe wahrscheinlich vergessen habe, diese seine eignen Versuche nach den neueren von ihm für Chlor Atomgewicht des Bariums.

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. VI, 185.

und Schwefel angewandten Atomgewichten zu berechnen, weil, wenn sie nach S = 200,75 berechnet werden, das Atomgewicht des Bariums = 850,107 wird, anstatt 855,51, welches Berzelius aufstellt. Berechnet man aber die Versuche sowohl von Berzelius als auch die von Struve nach dem jetzt wahrscheinlichsten Atomgewichten für Schwefel = 200 und für das Aequivalent des Chlors = 443,28, und berechnet man ferner auch mit Zugrundelegung des Atomgewichts vom Silber = 1350 das Atomgewicht des Bariums nach den übereinstimmenden Versuchen, welche sowohl Berzelius als auch Pelouze durch Zersetzung eines bestimmten Gewichts von Chlorbarium mit salpetersaurem Silberoxyd ausgeführt haben, so erhält man folgende ungleiche Atomgewichte für das Chlorbarium:

1. Berzelius, berechnet nach d. Chlorsilber = 855,540
2. Pelouze, — — — — = 858,891
3. Berzelius, — nach d. schwefelsaur. Baryt = 843,947
4. Struve, — — — — = 851,620

Ungeachtet also die von den verschiedenen Experimentatoren angestellten Versuche in ihren procentischen Werthen mit einander in den beiden verschiedenen Reihen sehr wohl übereinstimmen, so stellen sie doch, wie wir sehen, in der Schluss-Bestimmung des Atomgewichts für Barium so grosse Unterschiede heraus, dass eine Differenz von 14,94 innerhalb der Grenzen stattfindet. Wollten wir in einem solchen Falle sagen, dass uns das Atomgewicht des Bariums bekannt sey, so wäre das gewiss unrichtig; aber es will doch scheinen, wie wenn das Atomgewicht um die Zahl 850 schwankt, und dass also das Barium zu den Körpern gehören dürfte, deren Atomgewichte Multipla von dem des Wasserstoffs sind.

Atomgewichte von Lanthan und Didym.

Marignac[1]) hat gesucht, über die Atomgewichte von Lanthan und von Didym eine genauere Kenntniss zu erlangen, als wir bisher davon hatten. Als er aus dem Gemeng dieser Erden mit Ceroxyd die ersteren zuerst mit einer schwächeren und darauf mit einer stärkeren Salpetersäure ausgezogen hatte, verdunstete er die Lösung und glühte den Rückstand zum Austreiben der Salpetersäure. Dann wiederholte er dieselbe Behandlung mit schwacher Salpetersäure (1 Theil Säure und 200 Theile Wasser), um die Erden auszuziehen und das Ceroxyd zurückzulassen. Nachdem er diese Behandlung noch mehrere Male wiederholt hatte, wandte er Mosander's Methode an, um Lanthan und Didym von einander zu trennen, welche darin besteht, dass diese Erden in wasserfreie Verbindungen mit Schwefelsäure verwandelt werden, die man dann in Wasser von + 5° bis 6° auflöst, worauf aus der Lösung durch Erwärmen bis zu + 30 bis 35° das schwefelsaure Lanthan mit einer geringen Menge von schwefelsaurem Didym ausgefällt wird. Auch diese letzte Behandlung wurde so oft wiederholt, bis sich das schwefelsaure Lanthansalz völlig weiss zeigte. Die Mutterlauge, welche das schwefelsaure Didym und schwefelsaures Lanthan enthielt, wurde langsam verdunstet, wobei ein rötheres Salz in grossen Krystallen und ein heller gefärbtes Salz in kleineren Krystallen daraus anschoss. Das gefärbte Salz, welches am reichsten an Didym ist, wurde rein ausgelesen und dieselbe Behandlung damit noch mehrere Male wiederholt. Inzwischen konnte Marignac kein Mittel auffinden, um sich dadurch von der völligen Reinheit des Didymsalzes überzeugen zu können.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII. 228.

In Betreff der Methoden, welche Marignac zur Trennung von Lanthan und Didym anwandte, erwähnt derselbe, dass wenn man die gemengten Erden glüht und man sie dann mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt, sich zwar vorzugsweise Lanthan mit Zurücklassung von Didym auflöse, und dass, wenn man die Verbindungen dieser Erden mit Oxalsäure in vieler Salzsäure auflöse und die Lösung verdunste, das röthere Didymsalz daraus wohl zuerst anschiesse, dass man aber auf beide Weisen nur eine wenig approximative Trennung erreichen könne, weshalb man am Ende immer seine Zuflucht zur Krystallisation der schwefelsauren Salze nehmen müsse.

Schwefelsaures Lanthan schiesst in kleinen, farblosen, sechsseitigen Prismen an, welche sechsseitig zugespitzt sind, und dieses Salz, welches also in demselben Systeme wie das Ceroxydulsalz krystallisirt, gehört dem rhombischen System an, und es enthält, gleichwie dieses, 3 Atome Wasser. Das schwefelsaure Didym schiesst dagegen in glänzenden dunkelrothen Krystallen an, welche von einem geschobenen rhombischen Prisma herstammen, und welche 3 Atome Wasser enthalten. Die Krystallform beider Salze ist von Marignac genauer beschrieben worden.

Marignac hat dann auf dieselbe Weise, welche er zur Bestimmung des Atomgewichts von Cer anwandte 1), und mit Zugrundelegung des von ihm für Barium bestimmten Atomgewichts = 856,77 2), das Atomgewicht des schwefelsauren Lanthans bestimmt, und dabei folgende Resultate erhalten:

1) Jahresbericht XXIX, 84.
2) Das. XXIX, 42.

Versuche	Schwefelsaures Lanthan in Grammen	Chlorbarium Minimum	Chlorbarium Maximum	Atomgewicht des schwefelsauren Lanthans Maximum	Minimum	Mittel
1	11,644	11,765	12,825	1185,8	1180,3	1183,0
2	12,035	13,195	13,265	1185,7	1179,4	1882,5
3	10,690	11,669	11,749	1190,9	1182,8	1186,8
4	12,750	13,920	14,000	1190,7	1183,9	1187,3
5	10,757	11,734	11,814	1191,8	1183,7	1188,7
6	12,672	13,813	13,893	1192,6	1b85,8	1189,2
7	9,246	10,080	10,160	1192,4	1184,3	1188,3
8	11,292	11,204	11,264	1194,2	1187,8	1191,0
9	10,192	11,111	11,171	1192,5	1186,1	1189.3

Schliesst man nun von diesen Versuchen 1, 2 und 8 aus, welche gar sehr von dem Mittel abweichen, so erhält man die Zahl 1188,3 für das Atomgewicht des schwefelsauren Lanthans.

Inzwischen glaubte Marignac kein völliges Vertrauen auf diese Zahl setzen zu können, und er stellte daher noch zwei andere Versuche auf diese Weise an, dass er schwefelsaures Lanthan durch im Ueberschuss hinzugefügtes Chlorbarium zersetzte und nachher den in der Lösung befindlichen Baryt mit Schwefelsäure ausfällte und diesen letzteren Niederschlag wog, gleichwie auch den ersten. Aus diesen Daten konnte er dann das Atomgewicht des schwefelsauren Lanthans berechnen, und die beiden ausgeführten Versuche gaben folgende Resultate:

Schwefelsaures Lanthan	Chlorbarium	Schwefelsaurer Baryt Erster Niederschlag	Schwefelsaurer Baryt Zweiter Niederschlag	Berechnet	Atomgewicht des schwefelsauren Lanthans.
4,346	4,758	5,364	0,115	5,329	1187,4
4,733	5,178	5,848	0,147	4,803	1188,3,

und indem er nun diese Zahlen mit den vorhin erhaltenen vergleicht, hält Marignac die Zahl 588 für den wahrscheinlichsten Ausdruck des Atomgewichts

von Lanthanium, welche also auf das Genaueste mit der für Cerium übereinstimmt. Die älteren Atomgewichte für das Lanthanium sind folgende: Coubine = 451,88, Rammelsberg = 554,88, Mosander = 580 und Hermann = 600.

Was das Didymium anbetrifft, so besassen wir für dieses Metall noch keine Atomgewichts-Bestimmung. Aber Marignac hat nun nach der angeführten Methode 4 Versuche darüber angestellt, und dabei folgende Resultate erhalten:

Schwefelsaures Didym	Chlorbarium	Schwefelsaurer Baryt Erster Niederschlag	Schwefelsaurer Baryt Zweiter Niederschlag	Berechnet	Atomgewicht des schwefelsauren Didyms
3,633	3,902	4,412	0,084	4,373	1210,4
4,862	4,227	4,679	0,075	4,662	1206,9
3,330	3,552	4,027	0,088	3,980	1218,7
1,381	1,477	1,681	0,014	1,655	1219,9.

Da jedoch die Didymerde schwerlich als frei von eingemengtem Lanthan angesehen werden konnte, dessen Einmengung immer ein zu niedriges Atomgewicht veranlassen würde, so ist Marignac der Ansicht, dass die höchste unter den gefundenen Zahlen als die wahrscheinlichste angesehen werden müsse, und dass also das Atomgewicht des Didymiums wenigstens zu 620 angenommen werden könne.

Tellur.

Hartung-Schwarzkopf[1]) giebt im Widerspruch mit früheren Angaben an, dass sich das schwarze amorphe Tellur, so wie es durch Fällung einer Lösung von telluriger Säure mit schwefliger Säure erhalten wird, nicht in concentrirter Salpetersäure auflöse, selbst wenn man es damit koche.

Arsenik ist nicht isomorph mit dem Schwefel.

G. Rose[2]) hat die Gründe genauer geprüft, wel-

1) Archiv der Pharm. LVIII, 150.

2) Poggend. Ann. LXXVI, 75.

che Breithaupt, Frankenheim und Kobell für die Annahme der Isomorphie des Arseniks mit dem Schwefel angegeben. Nachdem er dabei so wohl die Krystallform als auch die chemische Zusammensetzung von Schwefelkies, Speerkies, Arsenikkies, Arsenikeisen, Kobaltglanz, Spieskobalt, Amoibit und Plinian in Ueberlegung und Vergleichung gezogen hatte, hält er jene Gründe, welche für die Isomorphie der in Rede stehenden Körper angeführt worden sind, nicht so beschaffen, dass sie eine strengere Kritik aushalten können.

Jodarsenik.

Göpel[1]) hat die Methoden genauer geprüft, welche bis jetzt für die Bereitung von Jodarsenik AsJ^5 angegeben worden sind, wobei er nicht bloss die Kosten der Bereitung nach den verschiedenen Methoden, sondern auch die Reinheit berücksichtigt, welche dieses Präparat nach den ungleichen Methoden bekommt. Die vortheilhafteste Bereitungsmethode besteht nach ihm darin, dass man ein Gemenge von 2 Theilen trocknem Jod und 1 Theil pulverisirtem Arsenikmetall in einer Digerirflasche auf dem Sandbade in einer möglichst niedrigen Temperatur zusammen schmilzt, und die Masse, nachdem das Schmelzen eine Zeitlang fortgesetzt worden, und dieselbe erkaltet ist, mit Alkohol behandelt, welcher mit Leichtigkeit das gebildete Jodarsenik und noch etwas freies Jod auflöst. Die Lösung wird dann von dem ungelösten Arsenik abgegossen und so lange Arsenikwasserstoffgas hinein geleitet, bis sie nur noch schwach gelb gefärbt ist, worauf man sie bei + 50° verdunstet, wobei dann das Jodarsenik in rothen Krystallen daraus anschiesst. Auf diese Weise bekommt man

1) Archiv der Pharm. LX, 129.

33 Proc. Jodarsenik von der angewandten Jodquantität.

Schwefelantimon. Kermes minerale.

Derouen [1]) hat die Angaben mehrerer Chemiker und Pharmaceuten über die Bereitung von Kermes minerale geprüft, aber da seine Untersuchungen nur den Zweck gehabt zu haben scheinen, nur die Methoden zu erproben, welche das schönste Präparat liefern, und nach welchen dasselbe am schnellsten bereitet werden kann, und da sie durchaus nicht die Reinheit oder chemische Zusammensetzung der Producte aufklären, so glaube ich hier nur das Erscheinen der betreffenden Abhandlung anführen zu müssen.

Molybdän.

Nachdem man auf Grund früherer Versuche über das Atomgewicht des Molybdäns darlegen gekommt hat, dass das Doppelsalz, welches durch Auflösen der Molybdänsäure in Ammoniak und Verdunsten der Lösung am leichtesten gebildet und krystallisirt erhalten wird, in seiner Zusammensetzung der Formel $\dot{A}m\ddot{M}o^2 + \dot{A}m\ddot{M}o^3 + 3\dot{H}$ entspricht, hat nun Berlin [2]) versucht, durch eine genauere Bestimmung der darin eintretenden Quantität von Molybdänsäure das von mir und Struve angegebene Atomgewicht des Molybdäns zu controliren. Als Berlin dieses Salz auf die Weise analysirte, dass er das vorher über Schwefelsäure im luftleeren Raume völlig getrocknete Salz mit Salpetersäure durchfeuchtete und dann erhitzte, bis die überschüssige Salpetersäure und das salpetersaure Ammoniumoxyd ausgetrieben worden waren, fand er bei 4 Versuchen, dass der procentische Gehalt an Molybdänsäure darin 81,598, 81,612, 81,558 und 81,555 beträgt. Geschieht nun die Berechnung

1) Journ. de Pharm. XV, 1.

2) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. VI, 89.

nach N = 175 und H = 12,5, so entsprechen diese Zahlenwerthe einem Atomgewicht für das Molybdän von = 875,75, 875,57, 875,42 und 875,25 oder im Mittel 875,75, wodurch also das Atomgewicht bestätigt wird, welches im vorigen Jahresberichte, S. 53, als das wahrscheinlichste für dieses Metall aufgestellt worden ist.

Berlin giebt ferner an, dass, wenn man das so eben angeführte molybdänsaure Ammoniumoxyd mit seiner doppelten Gewichtsmenge oder mit noch mehr Molybdänsäure vermische und damit in einem verschlossenen Gefässe bis zum Schmelzen erhitze, man nach dem Ausziehen der überschüssigen Molybdänsäure mit Ammoniak ein metallisch glänzendes, in Braungelb und Violett schimmerndes Pulver erhalte, welches weder von Salzsäure noch von Schwefelsäure angegriffen werde, und welches in Folge der Analyse, bei welcher 68,306 Proc. Molybdän darin gefunden wurden, von neutralem molybdänsaurem Molybdänoxyd ausgemacht zu werden scheine, welches nach der Formel $\dot{M}o\dddot{M}o^2$ berechnet 68,348 Proc. Molybdän enthält.

Das dreifach-saure molybdänsaure Ammoniumoxyd ist von Berlin auf den Gehalt an $\dot{A}m$ und $\dddot{M}o$, aber nicht auf den Wassergehalt analysirt worden. Er hat jedoch dieses Salz nicht immer nach Belieben darstellen können, indem es sich zuweilen als eine körnige, am Glase haftende Krystallkruste absetzte, welche in kaltem Wasser schwer aber in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich war. Beim Trocknen schrumpfte es sehr zusammen.

Endlich giebt Berlin an, dass wenn man die Lösung des gewöhnlichen Ammoniumoxydsalzes unter

stetem Umrühren mit Salzsäure oder Salpetersäure vermischt, ein Punkt eintritt, bei welchem die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln erstarrt, welche, wiewohl in kaltem Wasser nur unbedeutend löslich, sich sehr bemerkbar in siedendem Wasser auflösen, und welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure sich bei der Analyse als ein vierfach-saures Salz mit Wasser = $\dot{A}m\dddot{M}o^4 + 2\dot{H}$ herausstellten.

Titan. Wöhler[1]) hat eine schöne Untersuchung über das Titan ausgeführt, und wiewohl die ausführlichere Beschreibung der dabei erhaltenen Resultate erst 1 Jahr später mitgetheilt worden ist, so will ich doch diese letztere für den folgenden Bericht darüber anwenden.

Die kupferrothen kubischen Krystalle, wie sie sich bekanntlich in einigen Hohöfen bilden, sind nicht, wie man bisher glaubte, metallisches Titan, sondern sie sind eine Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan = $TiC^2N + 3Ti^5N$. Erhitzt man sie im trocknen Chlorgas, so bildet sich flüssiges Titanchlorid, aber zugleich erhält man viele kleine gelbe Krystalle sublimirt, welche eine Verbindung von Titanchlorid und Cyanchlorid sind. Schmilzt man die cubischen Titankrystalle nach dem Pulverisiren mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniak, während titansaures Kali gebildet wird. Glüht man sie in einem Porcellanrohre, während Wasserdampf dadurch geleitet wird, so entwickelt sich Wasserstoffgas, und wird dieses in Wasser geleitet, so giebt dieses nachher Reactionen auf Ammoniak und auf Cyanwasserstoff, und wendet man zu diesem Versuche nicht zerkleinerte Krystalle an, so sieht man unter einem Mikroscope, dass die gebildete Titansäure von Krystallen ausgemacht wird,

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXIII, 34.

welche nicht die Form des Rutils, sondern die des Anatas haben, und dass sie gleichwie diese meistens eine nelkenbraune Farbe besitzen.

Die cubischen Krystalle werden durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure gereinigt, aber selbst nach dieser Behandlung enthalten sie noch ungefähr 0,921 Proc. Graphit, den man unter einem Mikroscop darin entdecken kann, und welcher zurückbleibt, wenn man sie mit Chlorgas behandelt. Man hätte vermuthen können, dass dieser Gehalt an Kohle die Ursache zur Bildung von Chlorcyan gewesen wäre, und zwar in Folge seiner Einwirkung auf das Stickstofftitan; aber wird reines Stickstofftitan in der Wärme mit Chlorgas behandelt, nachdem man es vorher mit Kohlenpulver vermischt hat, so bekommt man kein Chlorcyan. Bei der Analyse der in Rede stehenden Krystalle wurde das Titan als Titansäure bestimmt, darin verwandelt theils durch Glühen der Krystalle in Sauerstoffgas, und theils durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali. Die Berechnung geschah mit der Voraussetzung, dass 1 Atom Titan 301,55 wiegt. Der Stickstoff wurde gasförmig erhalten zugleich mit gebildeter schwefliger Säure und Kohlensäure, als die Krystalle mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen wurden. Der Kohlenstoff wurde durch Schmelzen mit Bleioxyd bestimmt (Kupferoxyd und Quecksilberoxyd wurden ebenfalls reducirt), indem sich unter Bildung von Kohlensäure metallisches Blei reducirte; wird dann von der gebildeten Kohlensäure die Quantität abgezogen, welche von dem mechanisch anhängenden Graphit herrührt, so kann daraus leicht die Quantität von Kohlenstoff berechnet werden, wel-

che in Gestalt von Cyan darin eingetreten ist. Auf diese Weise bekam Wöhler folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet			
Ti^{10}	77,26	78,00		Titancyanür	16,21
N^4	18,30	18,11	Oder:	Stickstofftitan	83,76
C^2	3,64	3,89			
Graphit	0,92	100.			
	100,12.				

welche der Formel $TiC^2N + 3Ti^5N$ entsprechen. Wöhler hält es für wahrscheinlich, dass die Bildung der in Rede stehenden Krystalle mit der Bildung von Cyankalium in Hohöfen, wie sie in den letzteren Jahren beobachtet worden ist, im Zusammenhang stehe. Als es dann Titansäure mit wasserfreiem Kaliumeisencyanür in einem verschlossenen Gefässe eine Stunde lang in einer Temperatur erhitzte, worin Nickel schmilzt, so bekam er eine braune poröse Masse, die sich nach der Behandlung mit Wasser und Salzsäure unter einem Mikroscope als aus kupferfarbigen Krystallnadeln und aus Kohle bestehend zeigte, welche in der Luft zu Titansäure verbrannte, die ferner beim Erhitzen mit Kupferoxyd verbrannte, durch Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickelte und beim Erhitzen in Chlorgas Titanchlorid und Cyanchlorid gab. Zinken's Angabe, dass diese cubischen Krystalle etwas flüchtig seyen, scheint auch von Wöhler bestätigt worden zu seyn.

Der kupferfarbige Körper, welcher beim Erhitzen von Titanchlorid-Ammoniak in Ammoniakgas erhalten wird, ist ebenfalls nicht, wie man bisher glaubte, metallisches Titan, sondern er ist Stickstofftitan, aber zusammengesetzt nach der Formel Ti^5N^2, indem Wöhler darin fand:

	Gefunden	Berechnet
Ti^2	72,24	72,1
N^3	27,76	27,9

Das chemische Verhalten desselben beim Erhitzen mit Kalihydrat und Wassergas ist dem der cubischen Krystalle ähnlich, aber in Chlorgas gibt es beim Erhitzen nur Titanchlorid und kein Titancyanchlorid. Leicht reducirbare Metalloxyde geben damit im Glühen Titansäure. Beim Glühen in der Luft liefert es citronengelbe Titansäure.

Erhitzt man Titansäure in Ammoniakgas und lässt man sie dann darin erkalten, so erhält man ein dunkles violettes Pulver, ähnlich aussehend, wie sublimirter Indigo, und dasselbe ist ein nach der Formel TiN zusammengesetztes Stickstofftitan, welches bei der Analyse folgende Resultate gab

	Gefunden	Berechnet
Ti	64,66	63,269
N	35,34	36,731,

und welches beim fortgesetzten Erhitzen in Ammoniakgas oder noch besser in Wasserstoffgas Stickstoff abgibt und allmälig in die folgende Verbindung übergeht, nämlich in

Ti^5N^3, welche jedoch am besten durch starkes Erhitzen von Ti^3N^2 in Wasserstoffgas bereitet wird. Diese Verbindung besteht aus

	Gefunden		Berechnet
Ti^5	74,13	73,94	74,16
N^3	25,87	26,06	25,84.

Sie ist messinggelb und scheint auch gebildet zu werden, wenn man Titansäure in dem Gas von Cyan oder Cyanwasserstoff erhitzt. Wahrscheinlich ist sie eine Verbindung von 2 verschiedenen Titanstickstoffen.

Metallisches Titan stellte Wöhler nach Berze-

lius Methode dar, nämlich durch Erhitzen von Kaliumtitanfluorür mit Kalium. Nach dem Ausziehen mit Wasser und Abschlämmen der Titansäure bleibt dann metallisches Titan zurück, welches bei 100facher Vergrösserung Metallglanz und eine Eisenfarbe zeigt. Wird dieses Pulver in eine Lichtflamme geworfen, so entzündet es sich mit äusserster Lebhaftigkeit unter Hervorbringung eines starken Lichts und Wärme. Eben so verhält es sich auch in Chlorgas. Beim Erhitzen mit Mennige oder Kupferoxyd oxydirt es sich mit starker Feuer-Erscheinung. Es zersetzt Wasser und entwickelt daraus Wasserstoffgas, wenn man es damit kocht. Beim Erwärmen mit Salzsäure entwickelt es Wasserstoffgas, die entstehende Lösung ist farblos und enthält wahrscheinlich Ti Cl; setzt man aber Ammoniak zu dieser Lösung, so schlägt sich schwarzes Oxyd nieder, welches dann unter Entwickelung von Wasserstoffgas erst blau und dann weiss wird.

Demoly[1]) hat ebenfalls eine Untersuchung gewisser Titan-Verbindungen ausgeführt. Nachdem er den Rutil analysirt und darin einen Gehalt von 1,8 Procent Kieselsäure gefunden hatte, welche von neueren Analytikern nicht darin angegeben worden ist, vermuthete er, dass diese eingemengte Kieselsäure die Ursache des verschiedenen und niedrigeren Atomgewichts, wie dieses bisher für Titan angegeben worden ist, gewesen sei, im Vergleich zu dem, welches erhalten wird, wenn man dasselbe nach dem von Dumas bestimmten specif. Gewicht des flüchtigen Titanchlorids in Gasform berechnet, wobei man die Zahl 353,554 erhält. Er nahm sich daher vor, das Atomgewicht von Neuem zu bestimmen, und er ging

1) Revue scientif. XXXIV, 325.

dabei, gleichwie Pierre[1]) von der Analyse des Titanchlorids aus, welches er, da es häufig mit Eisenchlorid, freiem Chlor, Chlorsilicium und Wasser verunreinigt ist, von den beiden ersteren durch wiederholte Rectificationen über Quecksilber und Kalium in einen eigends dazu eingerichteten Gefässe reinigte. Darauf leitete er Ammoniakgas in das flüssige Chlortitan, wobei sich Chlortitan-Ammoniak in Gestalt eines weissen Pulvers absetzte, welches er in Ammoniakgas erhitzte, und den Rückstand dadurch wieder in Chlortitan verwandelte, dass er Chlorgas darüber leitete, und das wiedergebildete Chlortitan über Quecksilber und Kalium rectificirte. Drei mit diesem Titanchlorid ausgeführte Analysen gaben folgende Resultate:

Titanchlorid in Grammen.	Titansäure in Grammen.	Chlorsilber in Grammen.
1,470	0,565	4,241
2,330	0,801	6,752
2,880	1,088	8,330,

wonach Demoly für das Chlortitan die folgende Zusammensetzung berechnet:

Chlor	72,02
Titan	27,98.

Geht man aber dabei von dem Gewicht des Chlorsilbers aus, und führt man die Berechnung mit Ag = 1350 und Cl = 443,3 aus, so bekommt man folgende procentische Zusammensetzung:

Chlor	71,43
Titan	28,57

Demoly hat jedoch auf Grund der von ihm angegebenen procentischen Zusammensetzung das Atom

1) Jahresb. XXVIII, 70.

des Titans zu 350 berechnet, ungeachtet dieselbe mit den erwähnten Atomgewichten für Silber und Chlor (Demoly hat nicht angegeben, nach welchem Atomgewichten für diese Körper er die Berechnung gemacht hat) zu der Zahl 344,5 führt. Nimmt man dagegen an, dass das Titanchlorid 71,43 Proc. Chlor enthält, so wird das danach berechnete Atomgewicht für Titan = 354,6. Vielleicht können wir aus diesen Bemerkungen den Schluss ziehen, dass die Kenntniss von dem Atomgewicht des Titans durch diese Versuche noch auf keine Weise zur Entscheidung gekommen ist.

Demoly hat die Beobachtung gemacht, dass eine Lösung von Titanchlorid nach einem Zusatz von kohlensaurem Baryt klar bleibt, wenn man sie mit vielem Wasser verdünnt, dass sich aber Titansäure in kleinen glänzenden und in Säuren unlöslichen Blättern daraus abscheidet, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, während sich eine in Säuren lösliche Titansäure niederschlägt, wenn man Titanchlorid ohne den Zusatz von kohlensaurem Baryt mit vielem Wasser verdünnt. Nach dieser Beobachtung hat er in ähnlicher Art, wie Fremy bei den Zinnoxyden verfuhr, die von H. Rose bereits bemerkten verschiedenen Modificationen der Titansäure genauer zu studiren gesucht.

Die in Säuren lösliche Modification, welche ich ^{a}Titansäure nennen will, enthält in dem Zustande, wie sie durch Fällung aus ihrer Lösung in einer Säure durch kaustisches Ammoniak und Trocknen in freier Luft, bis sie darin nichts mehr an Gewicht verliert, erhalten wird, 26,1 Proc. Wasser, welches der Formel $^{a}\ddot{T}i^{5} + 5\dot{H}$ entspricht, indem diese Formel 25,42 Proc. Wasser voraussetzt. Beim Glühen zeigt

sie das bekannte Feuer-Phänomen. Durch Trocknen bei + 140° verliert sie 3 Atome Wasser, dann ist sie in Säuren unauflöslich und schon in die zweite Modification übergegangen. Ihre löslichen Salze krystallisiren leicht, und sie werden aus ihren Lösungen sowohl durch Alkohol als auch durch die Salze von Kali, Natron und Ammoniumoxyd niedergeschlagen. αTitansaures Kali wird entweder durch Kochen der gallertartigen Säure mit überschüssigem Kali oder durch Schmelzen der βTitansäure mit Kalihydrat gebildet. Es krystallisirt leicht in Prismen, so dass es durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann; reagirt alkalisch, ist zerfliesslich und nach der Formel $\dot{K}\,\alpha\ddot{T}i + 4\dot{H}$ zusammengesetzt. Das Natronsalz ist in seinen Eigenschaften sehr ähnlich und nach der Formel $\dot{Na}\,\alpha\ddot{T}i + 4\dot{H}$ zusammengesetzt.

Die in Säuren (ausgenommen concentrirter Schwefelsäure) unlösliche Modification der Titansäure nennt Demoly Metatitansäure, wogegen ich sie βTitansäure nennen will. Diese Modification zeigt beim Glühen kein Feuer-Phänomen. Ihr Hydrat verliert bei + 140° und über Schwefelsäure einen Theil seines Wassers; es besteht aus $\beta\ddot{T}i^5 + 2\dot{H}$, während Demoly dasselbe mit der Formel $Ti^3O^6 + 2\dot{H}$ repräsentirt. Die βtitansauren Salze sind unlöslich und krystallisiren nicht. Das Kalisalz, wie es durch Fällung der Lösung von αTitansäure in Salzsäure mit kohlensaurem Kali erhalten wird, ist nach der Formel $\dot{K}\beta\ddot{T}i^5 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt, und wird es mit concentrirter Salzsäure behandelt, so bekommt man ein saures Salz $= \dot{K}\beta\ddot{T}i^6 + 2\dot{H}$. Demoly theilt auch Analysen der entsprechenden neutralen und sauren Salze von Natron und Baryt mit βTitansäure mit.

Lässt man Titanchlorid in feuchter Luft sich selbst überlassen stehen, so verwandelt es sich in eine gallertartige Masse, die von vielem Wasser aufgelöst wird, und aus der Lösung setzt sich dann nach einer gewissen Verdunstung eine Krystallmasse ab, welche nach der Formel $TiCl^2 + 5\dot{H}$ zusammengesetzt ist und welche begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Das Titanchlorid geht, gleichwie das Zinnchlorid [1]), Verbindungen mit den Alkokol- und Aetherarten ein. Die Verbindung mit dem gewöhnlichen Aether krystallisirt leicht und besteht aus $TiCl^2 + 2C^4H^5O$. Vermischt man Titanchlorid unter gehöriger Abkühlung mit Alkohol, so schlägt sich ein Syrup nieder, welcher, wenn man ihn von Neuem in Alkohol auflöst, leicht krystallisirt; die Krystalle werden durch Wasser zersetzt und sind nach der Formel $TiCl^2 + 2C^4H^6O^2$ zusammengesetzt.

Hartung-Schwarzkopf [2]) giebt an, dass das titansaure Alkali, welches durch Schmelzen des Rutils oder des Titaneisens mit kohlensaurem Kali oder Natron gebildet wird, sich weder in kalter noch in warmer concentrirter Schwefelsäure auflöst.

Platin. Salvetat [3]) hat auf die Schwierigkeit aufmerksam gemacht, welche in der Vorherbestimmung des grauen Farbentons besteht, welchen man in Porcellanfabriken häufig am Porcellan hervorzubringen wünscht, und er giebt an, dass man diese Färbung am besten durch Platin erreichen könne. Man vermischt zu diesem Endzweck 1 Theil des aus Platinsalmiak bereiteten metallischen Platin mit 3 Theilen Schmelzfluss,

---

1) Jahresbericht XXVI, 730.
2) Archiv der Pharm. LVIII, 149.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 342.

zusammengesetzt am besten aus 3 Theilen Mennige, 1 Theil Sand und ½ Theil geschmolzenem Borax. Palladium giebt zwar auch, gleichwie Ruthenium, eine graue Farbe, aber die Farbe des ersteren Metalls ist etwas matt, und die des letzteren hat einen Stich ins Rothe. Iridium bringt allerdings, wie schon lange bekannt gewesen ist, eine schöne graue Farbe hervor, aber sie ist weder eben so schön, wie die von Platin, noch eben so wohlfeil.

Laurent und Gerhardt[2]) haben den Niederschlag untersucht, welchen Alkohol in der Lösung hervorbringt, die sich allmälig beim Behandeln von Ammonium-Platinchlorid mit concentrirtem Ammoniak bildet. Der reichliche, farblose Niederschlag trocknet zu einer etwas gelblichen Masse ein, die sich leicht in Wasser auflöst. Die Alkohol-Flüssigkeit enthält viel Salmiak. Nach dem Trocknen bei + 160° zeigte sich der Niederschlag zusammengesetzt aus:

	Gefunden			Berechnet
Pt	57,9	57,4	58,2	58,8
Cl	22,4	—	—	21,4
N^2	15,0	—	—	16,0
H^5	3,1	—	—	2,9.

Da diese Resultate der Analyse sehr nahe mit der Formel $PtClN^2H^5$ übereinstimmen, so glauben sie dass sich die Bildung des neuen Körpers sehr einfach durch Austritt von Chlorwasserstoff erklären lasse, in folgender Art:

$$NH^4Cl + PtCl^2 + NH^3 = 2HCl + PtClN^2H^5.$$

Beim Erhitzen giebt er Chlorwasserstoff ab und wird dadurch unlöslich.

Eine Lösung von diesem harzähnlichen Körper

1) Revue scientif. XXXIV, 113.

giebt weisse Fällungen mit oxalsaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Ammoniumoxyd, die aber nicht krystallinisch sind. Salpetersaures Silberoxyd bildet darin einen Niederschlag, welcher ausser Chlorsilber ein in Wasser unlösliches Platinsalz enthält. In Folge dieser Verhältnisse sind Laurent und Gerhardt der Ansicht, dass darin eine ähnliche Platinbase enthalten, wie die bekannten von Gros und Reiset. Ist die Analyse des harzähnlichen Niederschlags, welcher die Chlorverbindung der fraglichen Platinbase zu seyn scheint, richtig, so würde man die Frage aufstellen können, ob dieselbe nicht mit der Formel = $NH^4Cl + PtNH$ auszudrücken sey, woraus dann wiederum folgen würde, dass die Base selbst der Formel $NH^3 + PtNH$ entsprechend zusammengesetzt ist, d. h. sie würde Ammoniak seyn, gepaart mit Platinimid.

Silber. Bolley [1]) hat angegeben, dass Silber in metallischem Zustande niedergeschlagen wird, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Ammoniak oder Kali und Rohrzucker vermischt und erhitzt. Auf diese Weise soll man selbst Kochgeräthschaften u. s. w. eben so gut versilbern können, als durch Abscheidung des Silbers mit Aldehyd-Ammoniak, ameisensauren Salzen oder mit Lösungen von flüchtigen Oelen in Ammoniak. Ist die ursprüngliche Lösung des Silbers kupferhaltig, so ist der Niederschlag wohl ein wenig mit Kupferoxyd, Kali und einem humusartigen Körper verunreinigt, aber diese können dann mit Essigsäure daraus weggenommen werden.

Kupfer. In einer Abhandlung, welche das Atomgewicht des Kupfers zum Gegenstande haben soll, sucht Per-

1) Jahrb. für pract. Chem. XVIII, 384.

soz [1]) zu zeigen, dass das Kupferoxyd nicht als Cu + O, sondern als Cu^2O + O betrachtet werden müsse. Ausserdem hat er es durch wiederholte Analysen wahrscheinlich zu machen gesucht, dass Brunner's basisch-schwefelsaures und Malaguti's und Sarzeau's basisch-chromsaures Kupferoxydsalz von $\dot{C}u^5\dddot{S} + 2\dot{H}$ und von $\dot{C}u^5\ddot{C}r + 2\dot{H}$ ausgemacht werden. Das letzte Salz wird durch Erhitzen zersetzt, wobei es in $\dot{C}u\ddot{C}r$ übergeht, und diese so in der Hitze gebildete Verbindung entsteht auch, wenn Kupferoxyd vor dem Glühen mit dem Salze vermischt wird. Die Verbindung = $Cu\dddot{C}r$ wird nicht von Säuren angegriffen. Bei der Analyse von Kupfersalzen (mit Ausnahme des phosphorsauren) ist es am besten, sie mit Salpeter zu schmelzen und die erkaltete Masse mit Wasser zu behandeln, welches die Säure und das Alkali auszieht, mit Zurücklassung des Kupferoxyds.

Zinn, Atomgewicht desselben.

Mulder [2]) hat eine grosse Anzahl von Banka-Zinn-Proben analysirt, und dieselben zusammengesetzt gefunden aus:

Eisen	0,019
Blei	0,014
Kupfer	0,006
Zinn	99,961
	100.

Als er dann dieses Zinn oxydirte, fand er, dass wenn man Berzelius' Atomgewicht für das Zinn zu Grunde legt, um danach den Gehalt an Zinn in dem gewogenen Zinnoxyd zu berechnen, ein gar zu grosser Ueberschuss erhalten wird, und er zog daraus den Schluss, dass das Atomgewicht dieses Metalls nie-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 257.

2) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 31.

driger seyn müsse, als man bisher angenommen habe. Durch Oxydation von chemisch reinem Zinn mit Salpetersäure fand sowohl er selbst als auch Vlaanderen diese Vermuthung bestätigt, indem sie bei drei Versuchen folgende Resultate bekamen:

Zinn		Zinnoxyd				
2,750	gaben	3,5104,	oder 100		=	127,56
2,282	—	2,9110	—	—	=	127,56
1,97525	—	2,5170	—	—	=	127,43

Die beiden ersten unter sich übereinstimmenden Resultate führen zu einem Atomgewicht für das Zinn von 725,7, woraus Mulder den Schluss zieht, dass das richtige Atomgewicht dieses Metalls = 725 ist, d. h. 58 Mal so gross, wie das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs.

Blei. Bolley [1]) gewinnt das Blei aus schwefelsaurem Bleioxyd auf die Weise, dass er eine ebene Platte von Zink mit einem Brei des Salzes und Wasser zolldick bestreicht, sie dann in eine gesättigte Lösung von Kochsalz in Wasser legt, und den Brei oben auf mit einer Platte von Zink belegt. Nach 3 — 10 Tagen hat sich dann die zolldicke Masse in metallisches Blei verwandelt, und dieses Blei, welches leicht Eindrücke annimmt, und welches beim Aufdrücken mit einem glatten Körper metallisch glänzend wird, ist von ihm Bleischwamm genannt worden. Durch starkes Zusammenpressen lässt es sich in eine biegsame Bleiplatte zusammendrücken, und presst man es in Modelle, so giebt es gute und scharfe Abdrücke. Bolley hat bemerkt, dass der Bleischwamm, wenn man ihn nicht zusammen presst, sondern in der Luft liegen lässt, spröde und zuweilen dabei sehr warm wird, was davon herrührt, dass er sich in Bleisuboxyd verwandelt.

3) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 380.

Stickstoff-Bleioxyd existirt nicht.

Stammer[1]) hat das sogenannte Stickstoffbleioxyd geprüft, von dem Bley[2]) angegeben hatte, dass es beim Erhitzen des salpetersauren Bleioxyds gebildet werde. Er hat, wie man vermuthen konnte, diese Angabe nicht als zuverlässig gefunden, indem es sich zeigte, dass dieses Stickstoffbleioxyd ein Gemenge von Bleioxyd und Mennige ist.

Nickel.

Rammelsberg[3]) hat das specifische Gewicht des metallischen Nickels bestimmt, wie es durch Reduction in Wasserstoffgas erhalten wird. Zwei Versuche ergaben 8,975 und 9,261. — Das specif. Gewicht des Nickeloxyduls fand er = 6,661.

Nickel und Kobalt, Bereitung derselben im Grossen.

Loyet[4]) hat einige Methoden bekannt gemacht, nach denen man im Birmigham das ungarische Erz, welches ungefähr sechs Procent Nickel und etwa drei Procent Kobalt enthält, zur Gewinnung dieser Metalle daraus bearbeitet. Das Erz wird mit ein wenig kohlensaurem Kalk und Flussspath niedergeschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Schlacke abgeschlagen und die schwerere Metall-haltige Masse zu Pulver zerstossen und unter stetem Umrühren geröstet, um ein Schmelzen dabei zu vermeiden. Nachdem auf diese Weise der grösste Theil des Arseniks entfernt worden ist, löst man die Masse fast vollständig in Salzsäure und setzt Chlorkalk und Kalkbrei hinzu, um vorhandenes Eisen als Oxyd und den Rest von Arsenik als arseniksaures Eisenoxyd auszufällen. Nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit vollständig mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, der dadurch ge-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 296.
2) Jahresbericht XXVII, 104.
3) Poggend. Ann. LXXVIII, 93.
4) Journ. für pract. Chem. XLVI, 244.

bildete Niederschlag abfiltrirt und die Flüssigkeit durch Erhitzen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit. Dann wird wieder Chlorkalk zugesetzt, welcher Kobaltoxyd ausfällt, und nach dem Abfiltriren desselben wird das Nickel als Oxydhydrat durch Kalkmilch niedergeschlagen. Das Kobaltoxyd wird nach dem Glühen als solches verkauft und ungefähr 85 Francs für 1 Kilogramm davon bezahlt. Das Nickeloxyd wird mit Kohle zu Metall reducirt, und dieses Metall, welches sehr rein seyn soll, wird zur Bereitung von Neusilber angewandt, und 1 Kilogramm davon pflegt mit 35 Francs bezahlt zu werden.

Reinigung des Kobaltoxyduls.

Derselbe Chemiker [1]) schreibt zur Reinigung des Kobaltoxyduls von Eisenoxyd und Nickeloxydul das folgende Verfahren vor: Es wird in schwefelsaures Salz verwandelt und dasselbe strenge geglüht, wodurch das Nickeloxydulsalz und Eisenoxydsalz grösstentheils zersetzt werden. Dann löst man die Masse in Wasser und kocht die Lösung mit Kobaltoxydhydrat, wodurch der Rest von dem Eisensalz zersetzt und als basisches Salz ausgefällt wird. Ausserdem erwähnt er, dass die blaue Verbindung, welche durch Glühen von Kobaltoxydulhydrat mit Thonerdehydrat erhalten wird, und welche Thénard's Blau genannt worden ist, zu ihrer Bildung eine anhaltende starke Glühhitze erfordere, dass sie aber auch leicht in einer weit niedrigeren Temperatur gebildet werde, wenn man frisch gefälltes phosphorsaures oder arseniksaures Kobaltoxydul dazu anwende.

Rammelsberg [2]) hat gezeigt, dass sowohl Kobaltoxydulhydrat als auch kohlensaures Kobaltoxydul,

1) Journ. für pract. Chem. LXVII, 402.
2) Poggend. Ann. LXXVIII, 93.

und oxalsaures Kobaltoxydul, wenn man sie in der Berührung mit Luft oder mit Sauerstoffgas schwach erhitzt, Kobaltoxyd-oxydul = $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{o}\,\ddot{\overline{\mathrm{C}}}\mathrm{o}$ hervorbringen. Er vermuthet, dass die Verbindung = $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{o}^4\,\ddot{\overline{\mathrm{C}}}\mathrm{o}$, welche nach anderen Chemikern dabei gebildet werden soll, nur dann erhalten wird, wenn man eine stärkere Glühhitze dabei anwendet.

Das specif. Gewicht des metallischen Kobalts, wie es durch Reduction in Wasserstoffgas erhalten wird, fand Rammelsberg bei 5 Versuchen = 8,132 bis 9,495, also im Mittel = 8,9566. Das specif. Gewicht des Kobaltoxydoxyduls = $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{o}\,\ddot{\overline{\mathrm{C}}}\mathrm{o}$ fand derselbe in 3 Versuchen = 5,833 bis 6,296, in Mittel also = 6,073.

Eisen.

Poumarede[1]) theilt mit, dass er metallisches Eisen von 7,50 specifischem Gewicht dadurch dargestellt habe, dass er Zink in höherer Temperatur auf Eisenoxydulsalze einwirken liess. Durch den gleichzeitigen Einfluss von Kohle und Zink in Dampfform auf Eisenchlorür hat er auch metallisches Eisen in dendritischen Krystallen dargestellt, deren specifisches Gewicht = 7,84 war.

Uranbereitung im Grossen.

Da sich die Uran-Verbindungen als Farbstoffe weniger anwendbar herausgestellt haben, ungeachtet sie eine schöne Farbe hervorbringen, und da dieses davon herrühren soll, dass diese Farbstoffe aus dem Grunde im Handel einen zu hohen Geldwerth haben, weil die Uranerze wegen ihrer Unlöslichkeit in Salzsäure und schwierigen Lösbarkeit in Schwefelsäure theurere Materialien zu ihrer Bearbeitung erfordern, so hat Patera[2]) eine neue Methode angegeben, das in den Erzen enthaltene Uranoxydul höher zu oxydi-

1) Compt. rend. XXIX, 518.
2) Wiener Acad. Berichte. Mai 1849, S. 353.

ren, so dass es dann in Schwefelsäure leicht löslich wird. Diese Methode besteht darin, dass man das fein gestampfte Erz mit der halben Gewichtsmenge Kreide vermischt und das Gemisch 4 bis 5 Stunden lang der Rothglühhitze in einem Flammenofen aussetzt. Dadurch bildet sich Uranoxydkalk, welcher von dem ungerösteten Erze mit Wasser abgeschlämmt werden kann. Er wird dann mit Schwefelsäure behandelt, welche ausser dem Uranoxyd und Kalk auch die Oxyde von Eisen, Kupfer, Antimon, Zink, Nickel, Kobalt und einige Erden auflöst. Diese Lösung wird mit metallischem Eisen gekocht, welches Kupfer und Antimon ausfällt, und die Oxyde von Uran und Eisen zu Oxydulen reducirt. Wird die Lösung dann mit vielem Wasser verdünnt, so schlägt sich basisches schwefelsaures Uranoxydul nieder, häufig verunreinigt mit zugleich ausgefälltem basisch-schwefelsauren Eisenoxyd, welches abgeschieden wird, wenn man das ausgefällte Salz wieder in möglichst wenig Schwefelsäure löst und die Lösung wieder mit Wasser niederschlägt. Die Operationen müssen dabei rasch ausgeführt werden, damit das Uranoxydul nicht Gelegenheit bekommt, sich höher zu oxydiren, weil es sich dann nicht durch Wasser ausfällen lässt. Aus dem so erhaltenen basisch-schwefelsauren Uranoxydul, welches sehr rein ist, kann man dann leicht andere Uranverbindungen darstellen. — Die Lösung, woraus das basisch-schwefelsaure Uranoxydul zuerst ausgefällt worden ist, enthält Kobalt und Nickel, welche daraus gewonnen werden können.

Salze. Doppelcyanüre.

Schrötter [1]) hat neue Ansichten vorgelegt, nach denen die Doppelcyan-Verbindungen betrachtet wer-

1) Wiener Acad. Berichte, Mai 1849, s. 316.

den sollen. Indem er das mit dem Cyan verbundene Metall mit M bezeichnet, die verschiedenen Metalle aber mit M, M', M'' u. s. w. ausdrückt, theilt er die bis jetzt bekannten Cyan-Doppelverbindungen in folgende allgemeine Gruppen ein: 1) $2\mathrm{MCy}$ oder $\mathrm{MM'Cy^2}$; 2) $3\mathrm{MCy}$ oder $\mathrm{M^2M'Cy^3}$ oder $\mathrm{MM'M''Cy^3}$; 3) $^{11}\mathrm{MCy}$ oder $\mathrm{M^5M'^6Cy^{11}}$ (Quadrat's Verbindungen); 4) $\mathrm{M^5Cy^6}$ oder $\mathrm{M^3M'^2Cy^6}$, wodurch also die allgemeineren Formeln, nach welchen Doppelcyanüre existiren können, so weit bis jetzt die Erfahrung reicht, unter den beiden Formen $\mathrm{M^5Cy^6}$ und $n\mathrm{MCy}$ repräsentirt werden, in welcher letzteren Formel das n also 1, 2, 3 und 11 ausdrückt.

G. Rose [1]) hat eine genauere Prüfung der Aehnlichkeit vorgenommen, welche in der Form von gewissen Sauerstoffsalzen und von Schwefelsalzen stattfindet. Er beginnt mit der Bemerkung, dass Ag S und Cu S nicht allein isomorph, sondern auch isodimorph sind, und dass die Fahlerze, der Polybasit und der Silberkupferglanz dafür Beweise darbieten. Er erinnert ferner daran, dass Cu S und Ag S isomorph mit Pb S zu sein scheinen, in so fern Rammelsberg's Analyse des Weissgültigerzes zu einer solchen Annahme zu berechtigen scheine, und im Cuproplumbit, welcher von Cu S + 2Pb S ausgemacht wird, die Durchgänge dieselben seien, wie im Bleiglanz. Mit einer solchen Annahme würde jedoch der Bournonit nicht mehr als ein Doppelsalz = $\acute{\mathrm{Cu}}^3\overset{'''}{\bar{\mathrm{S}}\mathrm{b}} + 2\acute{\mathrm{Pb}}^3\overset{'''}{\bar{\mathrm{S}}\mathrm{b}}$ zu betrachten sein, sondern als $(\acute{\mathrm{Cu}} + 2\acute{\mathrm{Pb}})^3 + \overset{'''}{\bar{\mathrm{S}}\mathrm{b}}$. Als einen Grund dafür führt er an, dass, da man vermuthen sollte, dass die Krystallform des Bournonits nach dieser Ansicht der des Rothgül-

Analogie zwischen Sauerstoffsalzen und Schwefelsalzen.

1) Poggend. Ann. LXXVI, 291.

tigerzes = $\dot{A}g^3\overset{'''}{Sb}$ gleich sein müsste, sie doch davon verschieden ist, aber in so fern damit verwandt, dass wenn sich die Krystallform des Rothgültigerzes sehr übereinstimmend mit der des Kalkspaths zeigt, die des Bournonits in vielen Stücken mit der des Arragonits übereinkommt.

Schwefligsaure Salze.

Danson [1]) hat einige schwefligsaure Salze untersucht.

Schwefligsaures Kali wird gebildet, wenn man eine Lösung von Kali in Wasser völlig mit schwefliger Säure sättigt und dann Aether zusetzt. Es ist krystallinisch und nach der Formel $\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}$ zusammengesetzt

Schwefligsaures Lithion. Die weissen, federähnlichen Krystalle, welche sich niederschlagen, wenn man kohlensaures Lithion in Wasser vertheilt, dann schweflige Säure hineinleitet und die klare Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, sind nach der Formel $\dot{L}\ddot{S} + 6\dot{H}$ zusammengesetzt.

Schwefligsaures Wismuthoxyd, wie es gebildet wird, wenn man frisch gefälltes Wismuthoxyd mit concentrirter schwefliger Säure schüttelt und die Flüssigkeit einige Tage lang ruhig stehen lässt, ist nach der Formel $\ddot{\overline{Bi}}\ddot{S}$ zusammengesetzt. Es ist blassgelb, wird aber beim Trocknen weiss.

Schwefligsaures Chromoxyd wird gebildet, wenn man frisch gefälltes Chromoxydhydrat in Wasser aufschlämmt, dann schwefligsaures Gas hineinleitet und die erhaltene Lösung kocht, wobei sich das Salz niederschlägt, welches nach der Formel $\overline{Cr}^2\ddot{S}^3$ $16\dot{H}$ zusammengesetzt ist.

αPhosphorsaure Salze.

Kühn [2]) hat einige α (c) phosphorsaure Salze dar-

---

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 205. Revue Scientif. XXXIV, 243.

2) Archiv der Pharmac. LX, 34.

gestellt und mehr oder weniger vollständig analysirt. Ich zeige das Erscheinen dieser Abhandlung an, damit Andere, welche eine genauere und gründliche Untersuchung der Verbindungen von «Phosphorsäure vorzunehmen beabsichtigen sollten, davon Kenntniss nehmen können. Unläugbar sind darin Versuche erwähnt worden, welche für zukünftige Forscher in der einen oder anderen Hinsicht von Interesse sein können, aber in dieser Abhandlung, wie sie jetzt beschaffen ist, sucht man vergebens nach einigen so bestimmten Antworten, wie wir sie für die Gegenwart uns auf unsere Fragen wünschen.

«Phosphorsaures Natron.

Bekanntlich ist das gewöhnlich vorkommende krystallisirte «phosphorsaure Natron nach den Untersuchungen von Clark, Graham und zuletzt von Fresenius als nach der Formel $\dot{Na}^2\dot{H}{}^{a}\ddot{\ddot{P}} + 24\dot{H}$ zusammengesetzt angesehen worden, d. h. dass es im Ganzen 25 Atome Wasser enthält. Inzwischen gab Malaguti [1]) vor einigen Jahren an, dass dieses Salz 27 Atome Wasser enthalte, und da es eine Möglichkeit sein konnte, dass das Salz dieses Chemikers wirklich als ein selbständiges existire, welches sich nur beim Anschiessen in niedriger Temperatur bilde, ein Umstand, welcher in seiner Art dadurch unterstützt wird, dass nach Setterberg's Versuchen ein nach der Formel $\dot{Na}^2\ddot{\ddot{As}} + 27\dot{H}$ zusammengesetztes arseniksaures Natronsalz existirt, so unternahm Marchard [2]) eine genauere Erforschung dieses Umstandes, wobei derselbe jedoch fand, dass stets das der Formel $\dot{Na}^2\dot{H}{}^{a}\ddot{\ddot{P}} + 24\dot{H}$ entsprechende Salz auskrystallisirte, selbst in einer Temperatur von 0°, und dass also Malaguti's Angabe nicht zuverlässig ist.

---

1) Jahresbericht XXIII, 180.
2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 172.

αPhosphorsaures Lithion.

Rammelsberg[1]) hat die Verbindungen der αPhosphorsäure mit Lithion untersucht. Er hat dabei gezeigt, dass das neutrale Salz, welches im wasserfreien Zustande von $\dot{L}^3\,{}^{\alpha}\dddot{\overline{P}}$ ausgemacht wird, sich bildet, wenn man 1) eine mit Essigsäure sauer gemachte Lösung von essigsaurem Lithion mit einem Gemisch von αPhosphorsäure und kaustischem Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, oder 2) eine neutrale Lösung von αphosphorsaurem Ammoniak mit einer neutralen Lösung von essigsaurem oder schwefelsaurem Lithion oder von Chlorlithium vermischt. Das Salz setzt sich dann nach einiger Zeit in Gestalt eines Krystallpulvers ab. Dasselbe Salz wird auch krystallinisch erhalten, wenn man 3) frisch gefälltes kohlensaures Lithion mit Wasser und Phosphorsäure kocht, worauf es aus der Lösung beim Erkalten anschiesst, während das Salz $= \dot{L}a\,{}^{\alpha}\dddot{\overline{P}}$ in der Lösung zurückbleibt. Das Salz löst sich in 833 Theilen Wasser von + 15°, es verliert sein Wasser beim Erhitzen, aber es schmilzt nicht. Von Salpetersäure wird es leicht aber von Essigsäure schwierig aufgelöst. Die Lösung desselben in Wasser sowohl vor als auch nach dem Glühen gibt in Silbersalzen einen gelben Niederschlag. Das nach der ersten Methode dargestellte Salz ist nach der Formel $\dot{L}^3\,{}^{\alpha}\dddot{\overline{P}} + \dot{H}$ zusammengesetzt, während das nach den anderen Methoden erhaltene Salz einen anderen Wassergehalt hat und der Formel $2\dot{L}^3\,{}^{\alpha}\dddot{\overline{P}} + \dot{H}$ entspricht. Dieses letztere Salz verliert die Hälfte seines Wassers bei + 200°.

Ein *einfünftel saures Salz,* welches Rammelsberg mit der Formel $\dot{L}^5\,{}^{\alpha}\dddot{\overline{P}}^2 + 3\dot{H}$ repräsentirt, welches aber wohl richtiger mit der Formel $5\dot{L}^3\,{}^{\alpha}\dddot{\overline{P}} + \dot{H}^3\,{}^{\alpha}\dddot{\overline{P}}$

1) Poggend. Ann. LXXVI, 261.

$+ 6\dot{H}$ ausgedrückt werden muss, schlägt sich krystallinisch nieder, wenn man eine Lösung von $^{\alpha}$phosphorsaurem Ammoniak, worin das Ammoniak schwach vorwaltet, zu einer Lösung von Chlorlithium setzt. Es löst sich in 200 Theilen Wasser von gewöhnlicher Lufttemperatur, aber Säuren lösen es leicht auf. Seine Lösung in Wasser fällt Silbersalze gelb. Nach Rammelsberg's Formel verliert es 2 Atome Wasser bei + 100°, darauf ½ Atom Wasser bei + 200°, was nach meiner Formel 6 Atome Wasser bei + 100° und dann wieder 1½ Atom Wasser bei + 200° beträgt. In Folge dieses Verhaltens kann man die Frage aufstellen, ob dabei nicht ein Theil der Phosphorsäure in eine andere Modification derselben übergegangen ist, d. h. in eine solche, welche eine auf Basen wirkende Phosphorsäure enthält, die mit wasserfreier Phosphorsäure gepaart ist, wie im vorigen Jahresberichte, S. 113, angeführt wurde.

Ein *zweifach-saures Salz*, für welches Rammelsberg die Formel $\dot{L}\dot{H}^{2\alpha}\ddot{\ddot{P}}$ aufstellte, welche aber wohl am richtigsten $= \dot{L}^{3\alpha}\ddot{\ddot{P}} + 2\dot{H}^{3\alpha}\ddot{\ddot{P}}$ geschrieben werden muss, wird erhalten, wenn man das Salz $\dot{L}^{3\alpha}\ddot{\ddot{P}}$ in Salpetersäure auflöst, die Lösung im Wasserbade bis zum Austreiben der freien Salpetersäure verdunstet, den Rückstand wieder in Wasser auflöst und diese Lösung zum Krystallisiren über Schwefelsäure stellt. Dasselbe wird auch erhalten, wenn man kohlensaures Lithion mit freier Phosphorsäure behandelt und die Lösung nach dem Abfiltriren des gebildeten Niederschlags, welcher $\dot{L}^{3\alpha}\ddot{\ddot{P}}$ ist, krystallisiren lässt. Es bildet sich ferner, wenn man die Lösung von essigsaurem Lithion mit freier $^{\alpha}$Phosphorsäure versetzt und die Lösung verdunstet. Es scheidet sich dann in warzenartigen Aggregaten oder in unbestimmteren

Krystallen ab. Es ist zerfliesslich und wird leicht von Wasser aufgelöst, und die Lösung fällt nicht Chlorbarium, aber Silbersalze gelb. Es verliert kein Wasser bei + 100°, aber es schmilzt im Glühen zu einem Glas, welches in der Luft Feuchtigkeit anzieht und dabei in $^{\epsilon}$(meta-)phosphorsaures Salz übergeht. Bei + 200° verliert es die Hälfte seines Wassers, wobei es in $^{\beta}$(pyro-)phosphorsaures Salz übergeht.

αPhosphorsaurer Baryt.

Wackenroder[1]) hat die Methode geprüft und als gut erkannt, nach welcher die Phosphorsäure durch Chlorbarium ausgefällt wird, wenn sie in einer Lösung zusammen mit kohlensauren und schwefelsauren Salzen und mit Chlorverbindungen enthalten ist. Wird der entstandene Niederschlag dann mit Salzsäure ausgezogen und die filtrirte Lösung mit Ammoniak ausgefällt, so hat der auf diese Weise erhaltene phosphorsaure Baryt stets eine der Formel $\dot{B}a^{5}{}^{\alpha}\dddot{\bar{P}}^{2}$ entsprechende Zusammensetzung. Er ist also ein saures Salz oder $\dot{B}a^{5}{}^{\alpha}\ddot{\ddot{\bar{P}}} + \dot{B}a^{2}{}^{\alpha}\ddot{\ddot{\bar{P}}}$. Aber so ist derselbe nach dem Glühen zusammengesetzt. Von Interesse wäre es gewesen zu erforschen ob er vor dem Glühen auch Wasser enthält.

Saurer αphosphorsaurer Kalk.

Wird Chlorcalcium mit überschüssigem $^{\alpha}$phosphorsaurem Natron ausgefällt, der Niederschlag in zwei gleiche Theile vertheilt, der eine Theil davon kalt in einer gerade dazu erforderlichen Menge von Salzsäure oder Salpetersäure aufgelöst, der andere Theil dieser Lösung zugesetzt und damit durchgeschüttelt, so verwandelt sich nach Bödecker[2]) der amorphe Niederschlag innerhalb 48 Stunden in feine weisse Blätter, welche sich unter einem Mikroscope als tafelförmige, vierseitige, rhombische Prismen herausstel-

1) Archiv der Pharm. LVII, 17.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 206.

lett. Dieses Salz, welches von $\dot{C}a^2\dot{H}\alpha\dddot{P} + 4\dot{H}$, oder richtiger von $2\dot{C}a^3\alpha\dddot{P} + \dot{H}^3\alpha\dddot{P} + 12\dot{H}$ ausgemacht wird, zersetzt sich durch Wasser, wobei es opak und undeutlich krystallinisch wird, während sich ein anderer noch saurerer phosphorsaurer Kalk auflöst. Es verliert über Schwefelsäure kein Wasser, aber bei + 150° giebt es die in der Formel angegebenen nicht gebundenen Wasseratome, und die übrigen mit der Phosphorsäure verbundenen Wasseratome erst nahe in der Glühhitze ab.

Ludwig[1]) hat die phosphorsaure Thonerde analysirt, welche niedergeschlagen wird, wenn man eine Lösung von Alaun mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron vermischt. Der Niederschlag welcher sich dabei bildet, während die Flüssigkeit sauer wird, ist frei von Kali, Natron und Schwefelsäure, und er hat nach dem Trocknen bei + 100° eine Zusammensetzung, welche Ludwig mit der Formel $\ddot{A}l^8\dddot{P}^9 + 24\dot{H}$ repräsentirt; aber da die Analyse des geglüheten Salzes folgende Resultate gab: *αPhosphorsaure Thonerde.*

	Gefunden				Berechnet		Berechnet	
				Mittel	Atome	Procente	Atome	Procente
$\ddot{A}l$	38,764	41,190	38,20	39,385	8	38,79	1	41,62
$\dddot{P}$	58,330	57,416	58,75	57,965	9	61,21	1	58,38,

welche genauer mit der Formel $\ddot{A}l\alpha\dddot{P}$ übereinstimmen, so glaube ich dass die $\ddot{A}l\alpha\dddot{P} + 3\dot{H}$ auch diejenige ist, welche am richtigsten die Zusammensetzung des bei + 100 getrockneten Salzes ausdrückt. Ludwig giebt zwar auch den Wassergehalt dieses Salzes nach verschiedenen Trocknungsgraden an, welcher in der Formel 6, 8 und 14 Atomen entsprechen würde, aber

1) Archiv der Pharm. LIX, 19.

man kann nicht sagen, dass diese genauer bestimmt worden wären. Durch Auflösen des angeführten Salzes in Salzsäure und Wiederausfällen desselben mit Ammoniak hat Ludwig allerdings eine phosphorsaure Thonerde erhalten, von welcher er selbst angiebt, dass sie nach dem Glühen das auf dem Sättigungsgrade = $\ddot{\overline{Al}}{}^{\alpha}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$ stehende, wahre neutrale Salz sey, aber da er darin auch Ammoniak fand, wiewohl in nicht grösser Menge als zu 1,302 Procent, welches vielleicht in Gestalt von phosphorsaurem Ammoniumoxyd eingetreten war, so kann man daraus wohl keinen anderen Schluss ziehen, als dass die hier angeführten beiden Bereitungsmethoden ein Salz liefern, welches in der Hauptsache ein und dasselbe ist, und dass also die Zusammensetzungsformel = $7\ddot{\overline{Al}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + \overline{N}\overline{H}^{3} + 52\dot{\overline{H}}$, welche Ludwig für das nach der letzten Methode dargestellte Salz aufstellt, keineswegs als sicher angesehen werden kann.

Wird das zuerst angeführte Salz in Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit essigsaurem Natron vermischt, und dann gekocht, so erhält man ebenfalls wieder dieselbe phosphorsaure Thonerde, die aber doch ein basischeres Salz eingemengt enthält, weshalb Ludwig für den erhaltenen Niederschlag die Formel $\ddot{\overline{Al}}{}^{16}\overline{P}{}^{15}$ aufstellt. Dasselbe Salz bildet sich auch, wenn man die Lösung des ersten Salzes in kaustischem Natron mit Essigsäure vermischt.

Leitet man dagegen Schwefelwasserstoff in die Lösung des ersten Salzes in kaustischem Natron, so schlägt sich eine phosphorsaure Thonerde nieder, welche in Essigsäure weit löslicher ist als die anderen hier angeführten Verbindungen, und deren procentische Zusammensetzung ist:

	Gefunden	Berechnet
$\bar{\ddot{A}}l^3$	69,55	68,14
$\dot{\ddot{P}}$	30,45	31,86,

so dass sie von zweifach-basisch-phosphorsaurer Thonerde = $\bar{\ddot{A}}l^{a}\dot{\ddot{P}} + 2\bar{\ddot{A}}l$ ausgemacht wird, nachdem man sie geglüht hat. Ihr Wassergehalt ist dagegen von Ludwig nicht bestimmt worden.

aPhosphorsaures Manganoxydul.

Fällt man schwefelsaures Manganoxydul mit aphosphorsaurem Natron und verfährt man mit dem Niederschlage auf dieselbe Weise, welche vorhin für das Kalksalz, S. 76, angegeben worden ist, so bekommt man nach Bödecker[1]) ein in kleinen farblosen Tafeln krystallisirendes aphosphorsaures Manganoxydulsalz, welches einen Stich ins Hellrothe besitzt und welches sich unter einem Mikroscope als aus vierseitigen, rhombischen Prismen bestehend zeigt. Dieses Salz, welches sich durch Wasser in ein saures lösliches und in ein an Base reicheres unlösliches Salz theilt, schmilzt vor dem Löthrohre und wird im lufttrocknen Zustande oder nach dem Trocknen bei + 80° von $2\dot{M}n^{3a}\dot{\ddot{P}} + \dot{H}^{5a}\dot{\ddot{P}} + 18\dot{H}$ ausgemacht. Beim Erhitzen bis zu + 100° verliert es 23,27 Procent oder 16 Atome Wasser, welche nach der Rechnung 23,352 Procent betragen. Repräsentirt man nun das Salz mit der Formel $\dot{M}n^2\dot{H}^{a}\dot{\ddot{P}} + 6\dot{H}$, so würde man sagen können, dass das Salz nach dem Trocknen bei + 100° von $\dot{M}n^2\dot{H}^{a}\dot{\ddot{P}} + \frac{2}{3}\dot{H}$ ausgemacht werde, welches eine gebrochene Atomzahl einschliesst, während wider die Formel $2\dot{M}n^{3a}\dot{\ddot{P}} + \dot{H}^{5a}\dot{\ddot{P}} + 2\dot{H}$ nichts zu bemerken ist.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 206.

βPhosphorsaure Doppelsalze.

H. Rose [1]) hat einige unlösliche phosphorsaure Doppelsalze, welche sowohl ein Alkali als auch eine Erde enthalten, auf die Weise dargestellt, dass er 1 Atom kohlensaures Alkali mit 1 Atom von einem β(b-pyro-)phosphorsaurem Erdsalz vermischte, und dann dieses Gemisch so lange vorsichtig erhitzte, als noch ein Gewichts-Verlust stattfand. Nach beendigtem Erhitzen war die Masse weder geschmolzen noch zusammen gesintert. Sie wurde mit warmem Wasser behandelt und mit diesem auch ausgewaschen. Setzt man dieses Waschen zu lange Zeit fort, so wird etwas Alkali ausgezogen, aber dasselbe wird dabei in dem ungelösten Theile durch ein entsprechendes Aequivalentgewicht Wasser ersetzt. Wendet man bei der Bereitung dieser Salze von Anfang an einen zu grossen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali an, so ist in dem neuen noch ungelösten Salze immer eine grössere oder geringere Menge von der kohlensauren Erde enthalten, und in diesem Fall zieht warmes Wasser ausser kohlensaurem Alkali, eine gewisse Menge von der phosphorsauren Erde aus, was davon herrührt, dass diese in dem gebildeten phosphorsaurem Alkali auflöslich ist. Die so gebildeten Verbindungen zeigen unter einem Mikroscop eine krystallinische Structur. Sie sind nach dem Trocknen bei + 100° analysirt worden, und sie haben sich dabei einigermaassen der Formel $\dot{r}' + 2\dot{r} + \dddot{\ddot{P}}$ entsprechend zusammengesetzt herausgestellt, worin $\dot{r}'$ das Alkali oder das demselben entsprechende Aequivalentgewicht Wasser und $\dot{r}$ die Erden ausdrückt. Die von Rose untersuchten Kali-Verbindungen sind

1) Poggend. Ann. LXXXVII, 288.

die von r = $\dot{Ca}$, $\dot{Sr}$ und $\dot{Mg}$, und die hervorgebrachten Natronverbindungen sind die von $\dot{r}$ = $\dot{Ca}$, $\dot{Sr}$, $\dot{Ba}$ und $\dot{Mg}$. Die Kali-Barytverbindung wird leicht zersetzt, wenn man versucht, sie in warmem Wasser aufzulösen. Ausserdem hat Rose auch die Lithion-Kalkverbindung untersucht. Durch Glühen der Chlorverbindungen von Alkaliradicalen beim Zutritt von feuchter Luft werden ähnliche Verbindungen, wie die hier angeführten, gebildet. Auf nassem Wege scheinen sie dagegen nicht gebildet werden zu können, weil Ammoniak die phosphorsaure Erde ausfällt, ohne alles damit verbundene phosphorsaure Alkali, wenn sie in einer gemeinschaftlichen sauren Lösung vorhanden sind.

Andere analoge Verbindungen, die aber mehr von dem phosphorsaurem Alkali enthalten, scheinen ebenfalls auf trocknem Wege gebildet werden zu können.

Wie diese Verbindungen der Phosphorsäure betrachtet werden sollen, ist nicht so leicht zu entscheiden, weil man sie nicht in einen gelösten Zustand versetzen, und durch Reactions-Verhältnisse der Lösungen keine solche Untersuchungen damit anstellen kann, dass nicht Einwendungen wegen der wechselseitigen Umsetzung der Bestandtheile in Frage gesetzt werden könnten. Ungeachtet die gemeinschaftlichen Sauerstoffgehalte der Basen in diesen Salzen in demselben Verhältnisse zu dem Sauerstoffgehalt der Phosphorsäure stehen, wie in den gewöhnlichen α (c —, dreibasischen) phosphorsauren Salzen, so glaube ich doch, dass Niemand behaupten kann, dass die in diesen Salzen vorhandene Säure dieselbe Natur besitzt. Hier entsteht dadurch eine Schwierigkeit, ob man die Säure als der ε (Meta-) Phosphorsäure

oder der β(b —, Pyro-) Phosphorsäure angehörig betrachten soll. Aber da man sie in dem ersteren Falle nicht wohl anders als zu der in den Maddrell'-schen Salzen enthaltenen und von mir $\varepsilon^{\mathrm{III}}$Phosphorsäure genannten Säure hinführen kann, die sich aber nicht mit Beibehaltung ihrer Natur mit mehr Base vereinigen, und noch weniger, so viel wir wissen, durch Behandlung ihrer Salze mit Wasser die Bildung von einem βphosphorsaurem Salz veranlassen zu können scheint, so will es mir vorkommen, wie wenn die Annahme einer βPhosphorsäure in diesen Salzen viel mehr mit den Verhältnissen der hier in Rede stehenden Salze übereinstimme. Mit Annahme der Gründe, welche im vorigen Jahresberichte, S. 102 und 113, vorgelegt worden sind, ist die βPhosphorsäure eine, auf eine solche Weise mit wasserfreier Phosphorsäure gepaarte Phosphorsäure, dass 2 Atome von der letzteren mit 1 Atom von der ersteren gepaart sind, wodurch sie (wenn $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ die mit Basen verbindbare Phosphorsäure und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}{}'$ die wasserfreie und nur als Paarling in die Salze mit eintretender Phosphorsäure bezeichnet) in ihre Salze als $2\dot{r}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}{}'$ eintritt. Da inzwischen die von Rose untersuchten Salze basische Salze von dieser βPhosphorsäure sind, so folgt, dass diese Salze nicht durch die Zusammensetzungsformel $\dot{r}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}{}'$ repräsentirt werden können, sondern dass sie in der That $= (2\dot{r}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}{}') + \dot{r}^{3}$ sind. Der Haupt-Einwurf, welcher wider diese Ansicht gemacht werden kann, besteht in der Schwierigkeit, den Umstand zu erklären, dass man aus den in Rede stehenden Salzen das Alkali $= \dot{r}'$ einen bedeutenden Theil nach durch fortgesetztes Behandeln mit warmem Wasser ausziehen kann, und dass in

diesem Fall der Platz desselben durch ein entsprechendes Aequivalentgewicht Wasser ersetzt wird. Bevor man jedoch diesem Umstande ein grösseres Stimmrecht einräumt, dürfte wohl Grund vorhanden seyn, ein durch warmes Wasser metamorphosirtes Salz genauer zu studiren.

ε(Meta) Phosphorsäure.

Fleitmann [1]) hat seine, gemeinschaftlich mit Henneberg [2]) begonnenen Untersuchungen in Betreff der ε(Meta–) Phosphorsäure fortgesetzt. Nachdem er dabei seine Ansicht über die sechsbasische Beschaffenheit der Phosphorsäure, wie sie von ihm das vorige Mal aufgestellt worden war und, wie es scheinen will nicht befriedigend erkannt hatte, besonders in Folge der bewiesenen Existenz von verschiedenen Phosphorsäuren, ging er zu einer genaueren Prüfung aller Modificationen dieser Säure über, wobei er, mit der Annahme, dass $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ sich vervielfachen und in Verbindungen eintreten kann bis zu dem Verhältnisse, dass 6 Atome $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ verbunden sind mit $6\dot{H}$, nennt er die Säure in

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H}$ Monometaphosphorsäure (meine ε^{I}Phosphorsäure)
$2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\dot{H}$ Dimetaphosphorsäure (meine ε^{II}Phosphorsäure)
$3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 3\dot{H}$ Trimetaphosphorsäure (meine ε^{III}Phosphors.)
$4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 4\dot{H}$ Tetrametaphosphorsäure (meine ε^{IV}Phosphors.)
$6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 6\dot{H}$ Hexametaphosphorsäure (meine ε^{VI}Phosphors.).

Ob aber eine dahin gehörende Phosphorsäure den Namen Mono–, Di–, Tri– u. s. w. Phosphorsäure erhalten soll, lässt Fleitmann von den Doppelsalzen entscheiden, welche eine Säure geben kann, und da die nach dem vorigen Jahresberichte [2]) von ihm unter–

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 233. 338.
2) Jahresbericht XXIX, 102.

suchte Phosphorsäure ein Baryt-Natronsalz bildet, worin 1 Atom Natronsalz mit 2 Atomen Barytsalz verbunden ist, so nennt er die da beschriebene Säure *Trimetaphosphorsäure.* Ohne jedoch auf die Vorbemerkungen einzugehen, welche von Fleitmann angeführt worden sind, erkenne ich jedoch an, dass sie uns ein Mittel in die Hände geben können, um diese verwandten Säuren systematisch aufzustellen, und dass das Princip, welches wir also bekommen, immer besser ist, als keines. Aus diesem Grunde habe ich auch in der vorhin aufgestellten Uebersicht hinzugefügt, wie sie nach meiner Ansicht benannt werden müssen.

Fleitmann unternahm eine genauere Erforschung der Phosphorsäure, welche in den von Maddrell dargestellten Salzen enthalten ist. Als er dann versuchte, die Säuren aus dem Kupferoxydsalze durch Schwefelwasserstoff zu isoliren, fand er, dass dieses nicht möglich war [1]), dass es aber leicht geschehen konnte, als er das Salz mit Schwefelkalium, Schwefelnatrium und besonders mit Schwefelammonium behandelte. Da die Doppelsalze, welche diese Säure bildet, nach der Formel $\dot{r} + \dot{r}' + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$ zusammengesetzt sind, so nennt Fleitmann die darin eingetretene Säure Dimetaphosphorsäure; aber da die Salze nach meiner Ansicht die Phosphorsäure einen Theil nach wasserfrei enthalten, nämlich als $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}'$ (worin $2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}'$ die

1) Er giebt an, dass die (Trimeta-, im vorigen Jahresberichte sogenannte ε^{IV}-, aber jetzt) ε^{III}Phosphnrsäure sich leicht aus ihren Salzen mit Silberoxyd und Bleioxyd abscheiden lasse, und dass sie in der Kälte vielen Bestand habe, dass sie aber beim Verdunsten ihrer Lösung in gewöhnliche Phosphorsäure übergehe.

wasserfreie Säure bezeichnet, so würden die Salze zu betrachten seyn $= \dot{r}^5 + \dot{r}'^5 + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}' = (\dot{r}^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}) + (\dot{r}'^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}') = \dot{r}^5{}_{\varepsilon}{}^{II}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{r}'^5{}_{\varepsilon}{}^{II}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Das Maddrell'sche Kupferoxydsalz, welches der Bereitung von anderen Verbindungen der ε^{II}Phosphorsäure zu Grunde liegt, wird nach Fleitmann am besten dargestellt, wenn man Kupferoxyd mit Phosphorsäure in dem Verhältnisse von $4\dot{Cu}$ zu $5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ behandelt. Die Phosphorsäure wird als Lösung von bekannter Stärke angewandt und zu dem Kupferoxyd gesetzt. Ausserdem setzt man ein wenig Salpetersäure hinzu, um die Einwirkung derselben zu erleichtern. Die anfänglich klare Lösung des Kupferoxyds in der flüssigen Phosphorsäure fängt bald an sich zu trüben, wenn man sie verdunstet; die Masse wird dickflüssig und es setzt sich dann ein blau gefärbtes amorphes Salz daraus ab, welches saures αphosphorsaures Kupferoxyd ist $= 2\dot{Cu}^{5\alpha}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H}^{5\alpha}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$. Wird das Erwärmen fortgesetzt, so löst sich dieses Salz wieder auf und bald darauf erstarrt die Flüssigkeit von Neuem, indem ein unlösliches weissblaues Salz abgeschieden wird, welches βphosphorsaures Kupferoxyd ist $= 2\dot{Cu}^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}'$. Setzt man aber das Erhitzen noch länger fort und erhalt man es unter stetem Umrühren bei $+ 350^{\circ}$, so geht das ganze Salz in ε^{II}phosphorsaures Kupferoxyd über, während überschüssige Phosphorsäure aus dem Gemisch wegzurauchen anfängt. Die Masse behandelt man nun mit kaltem Wasser, um daraus überschüssige Phosphorsäure auszuziehen, und wäscht das ungelöste Salz so lange mit Wasser aus, als dieses davon noch sauer wird. Auf diese Weise wird das Kupferoxydsalz pulverig und undeutlich krystallinisch

erhalten, aber deutlicher krystallisirt bekommt man es, wenn man bei der Bereitung einen grösseren Ueberschuss von Phosphorsäure anwendet, wiewohl auf der anderen Seite nichts erhalten wird, wenn die Phosphorsäure in einem gar zu grossen Ueberschuss angewandt wird. Dieses Kupfersalz ist blauweiss, unlöslich in Wasser, und fast eben so unlöslich in den meisten selbst concentrirten Säuren und Alkalien. Nur in der Wärme wird es von Ammoniak und von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, wobei das Ammoniak nicht verändernd auf die Säure einwirkt, aber Schwefelsäure setzt die Phosphorsäure in gewöhnliche ^{a}Phosphorsäure um. Fleitmann bezeichnet die Zusammensetzung mit der Formel $\dot{C}u^2\dddot{\bar{P}}^2$, welche ich jedoch in $\dot{C}u^4\dddot{\bar{P}} + 2\dddot{\bar{P}} = \dot{C}u^5{}_{\varepsilon}{}^{II}\dddot{\bar{P}}$ verwandele.

Wird das hier beschriebene Kupfersalz mit einer warmen Lösung von Schwefelnatrium zersetzt, so erhält man nach dem Abfiltriren des Schwefelkupfers eine Lösung, woraus beim Verdunsten oder noch besser durch einen allmälig hinzugefügten Zusatz von Alkohol $_{\varepsilon}{}^{II}$phosphorsaures Natron, $\dot{N}a^5{}_{\varepsilon}{}^{II}\dddot{\bar{P}} + 6\dot{H}$, in langen Nadeln anschiesst. Das krystallisirte Salz löst sich in 7,2 Theilen kaltem oder warmem Wasser, ist unlöslich in starkem Alkohol und in ziemlich verdünntem Spiritus, verliert bei + 100° alles Wasser, und das wasserfreie Salz nimmt mit Begierde wieder Wasser auf, wenn man es damit durchfeuchtet. Es schmilzt beim Beginn des Glühens, und lässt beim raschen Erkalten gewöhnliches ^{c}phosphorsaures Natron zurück. Vor dem Schmelzen behält es jedoch seine Eigenschaften von ^{c}phosphorsaurem Salz bei, und es geht vorher auch nicht in das Graham'sche $_{\varepsilon}{}^{III}$phosphorsaure Salz mit Wasser über. In seiner

Lösung bleibt es in der Kälte unverändert neutral; aber beim Kochen wird die Lösung allmälig sauer, indem sich das Salz in ᵉphosphorsaures Salz verwandelt, ohne vorher die übrigen Grade der Modificationen von Phosphorsäure zu durchlaufen. Die Lösung des Salzes sowohl in kaustischem Natron als auch in Chlorwasserstoffsäure verändert sich in der Kälte nicht, aber leicht im Kochen, besonders wenn Schwefelsäure, anstatt Salzsäure, angewandt wird. Ausser durch die Krystallform unterscheidet es sich von dem ε^{III}phosphorsauren Natronsalz dadurch, dass es mit Metalloxyden und alkalischen Erden einfache und Doppelsalze giebt, welche schwerlöslich sind.

ε^{II}*Phosphorsaures Kali*, $\dot{K}^3\varepsilon^{II}\dddot{\bar{P}} + 3\dot{\bar{H}}$, wird auf dieselbe Weise krystallisirt erhalten, wie das Natronsalz. Es löst sich in 1,2 Theilen Kali oder warmem Wasser. Bei + 100° verliert es sein Krystallwasser. Nach dem Erhitzen bis zum schwachen Glühen ist es unlöslich. Es schmilzt in einer niedrigeren Temperatur als das Natronsalz und erstarrt nachher krystallinisch, aber in diesen beiden Fällen hat es sich in die unlösliche Verbindung der Modification von ᵉPhosphorsäure verwandelt. Im Uebrigen sind die Reactionen denen des Natronsalzes ähnlich.

Das *Ammoniumoxydsalz*, $\dot{A}m^3\varepsilon^{II}\dddot{\bar{P}}$, schiesst wasserfrei und in kurzen Prismen an, welche dem monoklinometrischen System angehören. Es löst sich in 1,15 Theilen kaltem oder warmem Wasser, aber in verdünntem Alkohol ist es weit leichter löslich als die beiden vorhergehenden Salze. Es kann bis zu + 300° erhitzt werden, ohne im Gewicht zu verlieren, aber es wird dabei doch weiss und undurchsichtig. Bei diesem Erhitzen, so wie auch durch

Glühen, wobei es einen bedeutenden Theil seines Ammoniaks behält, was selbst nicht vollständig durch Kochen mit kaustischem Kali ausgetrieben werden kann, geht das Salz in die unlösliche Modification über.

Das *Silberoxydsalz*, $\dot{A}g^{3}{}_{s}{}^{III}\ddot{\ddot{P}}$, ist wasserfrei und schlägt sich bei der Bildung durch doppelte Zersetzung in concentrirten Lösungen krystallinisch nieder, aber deutlicher krystallisirt aus verdünnteren Lösungen. Es ist weniger löslich, als das $_{s}{}^{III}$phosphorsaure Salz. Es schmilzt in der Glühhitze und geht dabei in die unlösliche Modification von ^{s}Phosphorsäure über.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{P}b^{3}{}_{s}{}^{II}\ddot{\ddot{P}}$, ist ebenfalls wasserfrei und wird auf dieselbe Weise krystallisirt erhalten, wie das Silberoxydsalz. Dieses Salz enthält immer eingemengtes salpetersaures Bleioxyd, wenn dieses Bleisalz zur Bereitung angewandt worden ist.

Das *Barytsalz*, $\dot{B}a^{3}{}_{s}{}^{II}\ddot{\ddot{P}} + 6\dot{H}$, schlägt sich in nadelförmigen Krystallen nieder, wenn man eine concentrirte Lösung von Chlorbarium mit einer concentrirten Lösung von dem Natronsalz vermischt. Wird das Ammoniumoxydsalz zur Bereitung angewandt, so scheidet es sich weniger krystallinisch ab. Bei $+ 150^{0}$ geht nicht alles Wasser daraus weg. Von concentrirter Salpetersäure wird es wenig angegriffen, selbst im Sieden. Beim Glühen schmilzt es nicht, aber es wird dabei umgesetzt. Das krystallisirte Salz ist dem ^{s}IIIphosphorsauren Barytsalz ähnlich, welches letztere jedoch $1\frac{1}{2}$ Mal mehr Wasser enthält und daher der Formel $\dot{B}a^{3}{}_{s}{}^{III}\ddot{\ddot{P}} + 9\dot{H}$ entspricht. Aus diesen beiden Barytsalzen hat Fleitmann die beiden verschiedenen Natronsalze: $\dot{N}a^{3}{}_{s}{}^{II}\ddot{\ddot{P}} + 6\dot{H}$ und $\dot{N}a^{3}{}_{s}{}^{III}\ddot{\ddot{P}} + 9\dot{H}$ wieder hergestellt.

Das *Kalksalz*, $\dot{C}a^{5}{}_{\varepsilon}{}^{n}\dddot{\dot{P}} + 6\dot{H}$, scheidet sich krystallinisch ab, wenn man das Natronsalz zu einem Ueberschuss von Chlorcalcium setzt. Wendet man dazu das Ammoniumoxydsalz an, so enthält der Niederschlag immer Ammoniumoxyd in Gestalt eines Doppelsalzes. Selbst von concentrirter Salpetersäure und Salzsäure wird es wenig angegriffen. Bei + 100° geht nicht alles Wasser daraus weg.

Das *Kupferoxydsalz* schlägt sich nicht nieder, wenn man schwefelsaures Kupferoxyd zu einer concentrirten Lösung von dem Natronsalz setzt, fügt man aber dann Alkohol hinzu oder lässt man das Gemisch in der Luft verdunsten, so scheidet es sich als ein hellblaues Pulver ab. Wendet man Kupferchlorid anstatt schwefelsaures Kupferoxyd an, so scheidet sich jedoch das in Rede stehende Salz viel eher ab, selbst ohne Zusatz von Alkohol, aber das Salz enthält dann immer eine geringe Menge von Kupferchlorid. Das auf diese Weise bereitete Salz ist nach der Formel $\dot{C}u^{4}{}_{\varepsilon}{}^{n}\dddot{\dot{P}} + 12\dot{H}$ zusammengesetzt. In Wasser ist es vollkommen unauflöslich und es verliert bei + 100° nicht sein Krystallwasser.

Das *Manganoxydulsalz*, $\dot{M}n^{5}{}_{\varepsilon}{}^{n}\dddot{\dot{P}} + 12\dot{H}$, wird am besten aus dem Ammoniumoxydsalz und Manganchlorür bereitet, wobei es sich röthlich weiss niederschlägt. Das Wasser geht nicht bei + 100° daraus weg, aber wohl beim Glühen, wodurch jedoch die ${}_{\varepsilon}{}^{n}$Phosphousäure in keine andere Modification übergeht.

Das *Zinkoxydsalz*, $\dot{Z}n^{5}{}_{\varepsilon}{}^{n}\dddot{\dot{P}} + 12\dot{H}$, wird auf ähnliche Weise bereitet wie das Manganoxydulsalz. Erst in der Glühhitze geht das Wasser daraus weg, wobei jedoch die Säure darin keine Veränderung erleidet.

Das *Talkerdesalz*, $\dot{M}g^{5}{}_{\varepsilon}{}^{n}\dddot{\dot{P}} + 14\dot{H}$; setzt sich als

Krystallkruste ab, wenn man das Ammoniumoxydsalz zu einem Ueberschuss von Chlormagnesium setzt und das Gemisch eine Zeitlang ruhig stehen lässt. Durch einen Zusatz von Alkohol scheidet sich das Salz früher ab, kommt aber zu viel davon hinzu, so setzt sich das Salz als ein Syrup ab, welcher erst nach längerer Zeit erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, scheint bei + 100° nur 2 Atome Wasser zu verlieren, schmilzt nicht in der Glühhitze, aber es ist nicht untersucht worden, ob die Säure dabei metamorphosirt wird.

Die Verbindungen der *Strontianerde*, des *Eisenoxyduls*, *Nickeloxyduls* und *Kobaltoxyduls* mit ε^{II}Phosphorsäure wurden eben so bereitet, wie die vorhergehenden, aber sie sind nicht genauer untersucht worden. Aber die Verbindungen von Eisenoxyd und anderen schwächeren Metallbasen hat Fleitmann nicht darstellen können.

Die ε^{II}Phosphorsäure hat grosse Neigung, Doppelsalze zu bilden.

Vermischt man eine concentrirte Lösung von ε^{II}phosphorsaurem Natron und ε^{II}phosphorsaurem Kali, oder setzt man zu der Lösung des einen von diesen Salzen die Chlorverbindung des anderen Radicals, so scheidet sich ein Krystallmehl ab, welches

ε^{II}Phosphorsaures Natron-Kali $= \dot{K}^{5}\varepsilon^{II}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{Na}^{5}\varepsilon^{II}\overset{=}{\bar{P}}$ $+ 6\dot{H}$ ist, welches aber in grösseren Krystallen erhalten werden kann, wenn man die Lösung desselben verdunstet. Dieses Doppelsalz löst sich in 21 Theilen Wasser. Es verliert sein Wasser nicht vollständig bei + 150°. Beim Glühen schmilzt es zu einem Glas, wodurch dann auch die Phosphorsäure in die gewöhnliche Modification übergegangen ist.

Das *Ammoniumoxyd-Natron-Doppelsalz* $= \dot{A}m^5{}_\varepsilon{}^{II}\ddot{\overline{P}} + \dot{N}a^5{}_\varepsilon{}^{II}\ddot{\overline{P}} + 6\dot{H}$, ist leichter löslich als das einfache Natronsalz, aber schwerer löslich als das einfache Ammoniumoxydsalz. Es krystallisirt wie das Kalisalz und verliert bei $+ 100^0$ alles Krystallwasser.

${}_\varepsilon{}^{II}$*Phosphorsaures Ammoniumoxyd-Kali* wird in zweierlei Vereinigungs-Verhältnissen erhalten. Vermischt man die Lösungen gleicher Atomgewichte von beiden einfachen Salzen, so schiesst zuerst ein Salz an, welches $3\dot{K}^5{}_\varepsilon{}^{II}\ddot{\overline{P}} + \dot{A}m^5{}_\varepsilon{}^{II}\ddot{\overline{P}} + 12\dot{H}$ ist, und welches bei $+ 150^0$ sein Krystallwasser verliert, und nachher schiesst ein Salz an, welches $= \dot{K}^5{}_\varepsilon{}^{II}\ddot{\overline{P}} + 3\dot{A}m^5{}_\varepsilon{}^{II}\ddot{\overline{P}}$ ist, welches also kein Wasser enthält, und welches bei $+ 200^0$ nichts im Gewicht verliert. Die hier eintretenden Basen scheinen jedoch mit einander Verbindungen nach ungleichen Proportionen eingehen zu können, je nachdem die Krystallisations-Umstände verschieden sind. Nach diesen letzten Formeln sollte man vermuthen können, dass der Name Dimetaphosphorsäure, welchen Fleitmann der hier eingetretenen Säure gegeben hat, und welche ich ${}_\varepsilon{}^{II}$Phosphorsäure nenne, nicht der richtige Name wäre, sondern dass die Säure vielmehr Tetrametaphosphorsäure $=$ ${}_\varepsilon{}^{IV}$Phosphorsäure heissen müsste. Da sich jedoch Kali und Ammoniumoxyd einander in mehrfachen Verhältnissen vertreten zu können scheinen, und da die hier angeführten Thatsachen ganz vereinzelt da stehen, so glaube ich, dass ihnen kein grösseres Stimmrecht eingeräumt werden könne.

Behandelt man ${}_\varepsilon{}^{II}$phosphorsaures Bleioxyd mit einem Ueberschuss von ${}_\varepsilon{}^{II}$phosphorsaurem Ammoniumoxyd, oder setzt man salpetersaures Bleioxyd zu ei-

nem Ueberschuss von dem letzten Salze, so bildet sich ein Doppelsalz von

ε^{II}*Phosphorsaurem Ammoniumoxyd-Bleioxyd*, $\dot{Pb}^{3}\varepsilon^{II}\dddot{P}$, in Krystallblättern. Dieses wasserfreie Salz ist schwerlöslich und verliert bei + 150° nichts im Gewicht. Selbst im Glühen geht das Ammoniumoxyd schwierig daraus weg.

Es existirt auch ein analoges *Natron-Bleioxydsalz*, welches aber weit leichter zersetzt wird.

ε^{II}*Phosphorsaurer Ammoniumoxyd-Kalk*, $\dot{Ca}^{3}\varepsilon^{II}\dddot{P} + \dot{Am}^{3}\varepsilon^{II}\dddot{P} + 6\dot{H}$, schlägt sich nieder, wenn man Chlorcalcium zu einem Ueberschuss von dem einfachen Ammoniumoxydsalz setzt. Das Salz ist schwer löslich und verliert bei + 100° kein Wasser.

ε^{II}*Phosphorsaures Ammoniumoxyd-Kupferoxyd* = $\dot{Cu}^{3}\varepsilon^{II}\dddot{P} + \dot{Am}^{3}\varepsilon^{II}\dddot{P}$, schlägt sich nieder, wenn man 2 Aequivalente ε^{II}phosphorsaures Ammoniumoxyd mit 1 Aequivalent Kupferchlorid vermischt. Es ist schön blau, schwer löslich, und enthält zuweilen 12 und zuweilen 2 Atome Wasser. In dem ersten Falle gehen daraus 6 Atome Wasser bei + 100° weg.

Ausserdem hat Fleitmann die Ammoniumoxyd-Doppelsalze mit *Talkerde*, *Manganoxydul* und *Zinkoxyd* dargestellt, welche mit 18 Atomen Wasser zu krystallisiren scheinen, so wie auch ein Doppelsalz mit *Cadmiumoxyd*, welches 9 Atome Wasser zu enthalten scheint. Inzwischen sind diese Doppelsalze nicht genauer untersucht worden. Das Barytsalz scheint gleichwie das Silberoxydsalz kein Doppelsalz mit dem Ammoniumoxydsalz bilden zu können.

Durch Zusammenschmelzen von Manganoxydul und Zinkoxyd mit Phosphorsäure in ähnlicher Art, wie für das Kupfersalz angegeben worden ist, hat Fleit-

mann die wasserfreien Verbindungen derselben mit Phosphorsäure dargestellt, und durch ein genaueres Studium dieser Verbindungen hat er nachher gefunden, dass die Phosphorsäure in Gestalt von s^{II}Phosphorsäure darin enthalten ist. In welcher Modification sie dagegen bei einer ähnlichen Behandlungsweise mit Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Talkerde in Verbindung tritt, konnte er nicht erforschen, weil die gebildeten Verbindungen weder durch Behandlung mit Schwefelkalium, Schwefelammonium und kohlensaurem Alkali, noch mit ^{a}phosphorsaurem Alkali zu zersetzen waren. Eben so versuchte er vergebens, die auf ähnliche Weise gebildeten Verbindungen mit Baryt, Strontian und Kalk zu zersetzen.

Versucht man nach der so eben für andere Basen angeführten Methode ein wasserfreies Bleisalz aus Phosphorsäure und Bleioxyd darzustellen, so löst sich das gebildete Salz in überschüssiger Phosphorsäure weit eher auf, als dass man darüber sicher werden könnte, ob nicht eine ^{s}(Meta-) Phosphorsäure-Modification gebildet worden ist. Dagegen wird dieses Salz sehr leicht in durchsichtigen Prismen krystallisirt erhalten, wenn man die Masse langsam erkalten lässt. Es schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim raschen Erkalten zu einer amorphen Masse. Das auf diese Weise gebildete Bleisalz zersetzt sich mit Leichtigkeit selbst in der Kälte durch Schwefelalkalien und die neuen Salze, welche in dieser Art durch doppelte Zersetzung gebildet werden können, enthalten eine neue Modification der Phosphorsäure, welche Fleitmann *Tetrametaphosphorsäure* genannt hat, und welche ich bis auf Weiteres *s^{IV}Phosphorsäure* nennen will.

s^{IV}Phosphorsäure = Tetrametaphosphorsäure.

Nach der Behandlung mit Schwefelnatrium hat die

Salzlösung eine schleimige Consistenz, so dass sie sich nicht filtriren lässt. Enthielt aber das Bleisalz ein amorphes Salz, so lässt sich das Schwefelblei doch aus einer sehr verdünnten Lösung abscheiden, woraus man dann das Natronsalz durch Alkohol als einen Schleim niederschlagen kann, welcher sich wie Caoutchouc in lange Fäden ziehen lässt, die sich auch beim Loslassen wieder zusammenziehen. Die neutrale Lösung davon trocknet zu einer durchsichtigen, gesprungenen Masse ein, welche nicht wie gewöhnliches ε^{I}phosphorsaures Natron hygroscopisch ist. Das Natronsalz schmilzt im Glühen unter Abgabe seines Wassers, und es geht dabei in ε^{I}phosphorsaures Natron über. Mit den Lösungen von alkalischen Erden gibt das Natronsalz Niederschläge, welche dem mit Alkohol ausgefällten Natronsalz ähnlich aussehen, welche elastische Massen bilden, nach längerer Zeit eine saure Reaction annehmen und dabei in gewöhnliche phosphorsaure Salze übergehen. Bei den Analysen der Salze von Bleioxyd und Natron hat es sich herausgestellt, dass die darin enthaltene Phosphorsäure der εModification angehört, doch haben keine solche Doppelsalze dargestellt werden können, mit denen eine grössere Gewissheit über die Zusammensetzung dieser Säure zu erhalten gewesen wäre. Da jedoch Fleitmann die Zusammensetzung der ε^{IV}Phosphorsäure als völlig erwiesen betrachtet, und da die gebildete εPhosphorsäure ein Multiplum von den Elementen derselben seyn muss, so hält er es für am wahrscheinlichsten, dass sie die doppelte Anzahl von Elementen enthalte.

Schmilzt man gleiche Atomgewichte von ε^{IV}phosphorsaurem Kupferoxyd und ε^{IV}phosphorsaurem Natron zusammen, und kocht man die Masse dann lang-

sam ab, so schiessen daraus drei Salze an; nämlich 1) ε^{II}phosphorsaures Kupferoxyd, 2) ε^{III}phosphorsaures Natron und 3) das Doppelsalz, welches Kupferoxyd und Natron enthält, aber welches auch rein und ohne Einmengung von den beiden anderen Salzen erhalten werden kann, wenn man bei dem Schmelzen $\frac{1}{4}$ freier Phosphorsäure im Ueberschuss zugesetzt hat. Dieses letztere Salz, welches bei der Zersetzung durch Schwefelnatrium herausstellte, dass es die εPhosphorsäure in der ε^{IV}Modification enthält, ist analysirt worden und in Folge der erhaltenen Resultate ist es nach der Formel $\dot{N}a^3\varepsilon^{IV}\ddot{\ddot{P}} + \dot{C}u^5\varepsilon^{IV}\ddot{\ddot{P}}$ zusammengesetzt. Wegen der Eigenschaft, bei der Zersetzung durch Schwefelnatrium elastische Massen zu bilden, will es scheinen, wie wenn auch Wismuthoxyd und Kadmiumoxyd beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure die Bildung der ε^{IV}Phosphorsäure veranlassen.

Hexametaphosphorsäure = ε^{VI}Phosphorsäure.

Silberoxyd und Quecksilberoxyd scheinen beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure nur die Bildung der εModification hervorzurufen, weil die gebildeten Verbindungen bei der Zersetzung mit Schwefelnatrium nur das gewöhnliche, zerfliessliche, Graham'sche (Meta-) ε^{IV}phosphorsaure Natron hervorbringen. Die Säure in diesem letzten Salze nennt Fleitmann *Hexametaphosphorsäure* aus dem Grunde, dass wenn man die Lösung dieses Salzes mit Salmiak im Ueberschuss versetzt, sich auf Zusatz von Alkohol ein Niederschlag bildet, welcher nach der Reinigung, d. h. nach dem Wiederauflösen in Wasser und neuem Fällen mit Alkohol, 1 Atom von einem εphosphorsauren Salz gegen 5 Atome von dem anderen εphosphorsauren Salz enthielt. Durch Behandeln der Lösung des so dargestellten Doppelsalzes mit Chlor-

calcium hat er angeblich auch ein Salz erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel = $5\dot{Ca} + \dot{Am} + 6\overset{.....}{\bar{P}}$ entsprechend gefunden wurde, welche Formel aber nach der hier angenommenen Bezeichnungsweise in $5(\dot{Ca}^5\overset{.....}{\bar{P}} + 2\overset{.....}{\bar{P}}) + (\dot{Am}\overset{.....}{\bar{P}} + 2\overset{.....}{\bar{P}}) = 5\dot{Ca}_{\varepsilon}{}^{VI}\overset{.....}{\bar{P}} + \dot{Am}^2{}_{\varepsilon}{}^{VI}\overset{.....}{\bar{P}}$ verwandelt werden muss.

Die Phosphorsäure-Modification, welche in den unlöslichen (meta-) $^{\varepsilon}$phosphorsauren Alkalien enthalten ist, hat Fleitmann mit zwei Basen zu Doppelsalzen zu vereinigen vergebens versucht, weshalb er glaubt, dass ihr diese Eigenschaft fehle, und daher nennt er sie *Monometaphosphorsäure*, während ich sie ε^1*Phosphorsäure* nennen will.

Borsaure Salze. Im vorigen Jahresberichte, S. 147, ist angeführt worden, wie Bolley ein früher nicht bemerktes Salz der Borsäure mit Natron analysirt hat, wobei er dasselbe (zufolge der Atomgewichte von Berzelius) nach der Formel $\dot{Na}\ddot{\bar{B}}^4 + 10\dot{H}$ zusammengesetzt fand. Laurent [1]) findet zufolge seiner Atomgewichte diese Zusammensetzung nicht mit der Formel $B^4O^7R^2 + nR^2O$ übereinstimmend, welche er im Allgemeinen als für alle borsauren Salze gültig aufgestellt hat, und er giebt an, dass er in diesem Salze mehr Wasser, als Bolley gefunden habe, welches Wasser er dadurch vollständig daraus abgeschieden hat, dass er das Salz mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Isländischem Spath schmolz. Auf diese Weise analysirt fand er das Salz bestehend aus $24Bo^2O^3 + 5Na^2O + 55H^2O$, welcher Formel sich auch die Gestalt von $B^4O^7Na^{\frac{5}{6}}H^{\frac{7}{6}} + 4Aq.$ geben lässt. — Ausserdem hat Laurent Formeln für mehrere andere borsaure Salze mitgetheilt, welche er analysirt zu haben angiebt.

1) Compt. rend. XXIX, 5.

Kieselsaure Salze.

In einer sehr deutlichen und lesenswerthen Abhandlung über die Salze der Kieselsäure hat Laurent[1]) die Gründe vorgelegt, welche ihn veranlasst haben, das wissenschaftliche System zu bilden, welches von ihm und von Gerhardt eine Reihe von Jahren hindurch in der Chemie vertheidigt worden ist, und welches sie das *unitäre* System nennen, um dasselbe von dem dualistischen von Berzelius zu unterscheiden. Dieses System getraut es sich zu, von einem einzigen Ausgangspunkte sowohl die Natur aller salzartigen Verbindungen, als auch die einer Menge von in der organischen Welt bemerkten Metamorphosen aufzufassen und zu erklären. Ohne die Abhandlung fast buchstäblich abzuschreiben kann ich hier nicht über alle die Umstände berichten, welche von Laurent in Betrachtung gezogen worden sind, und noch weniger in eine genauere Kritik darüber eingehen, um dadurch zu zeigen, wie er nach meiner Art Fragen aufzufassen, das Dunkle in Vielem von dem, was wir aufgeklärt zu erhalten wünschen, verdunkelt und wie er gesucht hat, gewissen unerörterten Fragen einen solchen Stempel zu geben, dass gerade das Unbewiesene als völlig bekannt angenommen wird. Ich will hier nur anführen, dass er, indem er die Kieselsäure als aus 1 Atom Silicium und 1 Atom Sauerstoff = $\dot{S}i$ zusammengesetzt betrachtet, das Atomgewicht des Kiesels = 88,8, wie es Pelouze bei der Analyse des Chlorkiesels gefunden hat, als am wahrscheinlichsten anerkennt, dass es aber in 87,5 verändert werden müsse, so dass es ein Multiplum von dem des Wasserstoffs wird. Darauf spricht er seine Vermuthung dahin aus, dass es

1) Revue scientif. XXXIV, 257.

sich mit der Kieselsäure eben so, wie (nach seiner eignen Auffassungsweise) mit der Phosphorsäure verhalte, nämlich dass davon mehrere Modificationen existiren, welche in ihren Verbindungen die Bildung verschiedener Typen veranlassen. Darauf geht er eine Menge Analysen von Mineralien durch, auf deren Grund er es als bewiesen ansieht, dass die Basen, welche nach der allgemeinen Formel $\dot{r}$ zusammengesetzt sind, innerhalb gewisser Grenzen durch die Basen ersetzt werden können, welche nach der allgemeinen Formel $\ddot{R}$ zusammengesetzt sind.

Selenigsaure Salze.

Muspratt[1]) hat einige der selenigsauren Salze untersucht.

Das *neutrale Kalisalz*, $\dot{K}\ddot{S}e$, wird durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit seleniger Säure dargestellt, ist aber schwierig rein zu erhalten. Es ist zerfliesslich, sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol, und wird durch diesen aus Wasser in Gestalt eines Oels abgeschieden. Es schmeckt unangenehm, und die Lösung desselben reagirt stark alkalisch auf Reactionspapier.

Das *zweifach-selenigsaure Kali* — $\dot{K}\ddot{S}e + \dot{H}\ddot{S}e$, wie es nach dem Trocknen zusammengesetzt ist, krystallisirt am besten aus einer sauren Lösung, wenn man diese über Schwefelsäure stehen lässt, in seideglänzenden Krystallen. Aus der Lösung desselben in Wasser scheidet es sich durch Alkohol in Gestalt eines Oels ab, welches sich dann aber bald in Krystalle verwandelt. Beim Erhitzen giebt dieses Salz Wasser und selenige Säure ab, mit Zurücklassung von neutralem Salz.

Vierfach-selenigsaures Kali ist sehr zerfliesslich

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 52.

und konnte von **Muspratt** nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden.

Das *neutrale Natronsalz* $= \dot{N}a\ddot{S}e$ nach dem Trocknen über Schwefelsäure, ist nicht zerfliesslich. Es scheidet sich durch Alkohol aus seiner Lösung in Wasser ab, und scheint mit Wasser nicht krystallisiren zu können.

Das *zweifach-selenigsaure Natron*, $\dot{N}a\ddot{S}e + \dot{H}\ddot{S}e + 2\dot{H}$ giebt im Sandbade leicht sein Wasser ab, schmilzt in der Rothglühhitze, wobei selenige Säure und eine weisse krystallinische Salzmasse weggehen, mit Zurücklassung von neutralem Salz. Wird dieses Salz in seleniger Säure aufgelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen, so schiesst daraus das

Vierfach-selenigsaure Natron an $= \dot{N}a\ddot{S}e + 3\dot{H}\ddot{S}e + \dot{H}$ nach dem Trocknen über Schwefelsäure. Dieses Salz ist nicht zerfliesslich, und schmilzt leicht zu einer rothgelben Flüssigkeit.

Neutrales selenigsaures Ammoniumoxyd, $= \dot{A}m\ddot{S}e$ wird erhalten, wenn man Ammoniakgas in eine Lösung der selenigen Säure in Alkohol einleitet, oder wenn man Alkohol zu einer Lösung der selenigen Säure in sehr concentrirtem kaustischem Ammoniak setzt. Das Salz scheidet sich dann in glänzenden Krystallen ab. Bringt man einen Tropfen von concentrirtem Ammoniak auf krystallisirte selenige Säure, so vereinigen sie sich mit Entwickelung von Wärme, wodurch zuweilen ein Theil des Selens reducirt wird.

Selenigsaure Talkerde, $\dot{M}g\ddot{S}e + 3\dot{H}$, bleibt in Gestalt eines krystallinischen Salzes zurück, wenn man kohlensaure Talkerde mit seleniger Säure behandelt. Aus einer Lösung in siedendem Wasser schiesst sie in rhombischen Prismen an.

Selenigsaure Thonerde, $\bar{A}l\ddot{S}e^3 + 3\dot{H}$, wird durch Fällung einer Lösung von Alaun mit neutralem selenigsaurem Alkali bereitet, worauf man den Niederschlag über Schwefelsäure trocknet. Sie ist amorph.

Neutrales selenigsaures Chromoxyd, $\bar{C}r\ddot{S}e^3$, schlägt sich als ein amorphes, grünes Pulver nieder, wenn man Chromchlorid mit selenigsaurem Ammoniumoxyd vermischt. Wird dieses Salz in seleniger Säure aufgelöst und die Lösung verdunstet, so bekommt man einen grünen Firniss.

Selenigsaures Eisenoxyd, $\bar{F}e\ddot{S}e^3 + 4\dot{H}$, schlägt sich mit weisser Farbe nieder, wenn Eisenchlorid durch selenigsaures Ammoniumoxyd zersetzt wird.

Selenigsaures Manganoxydul, $\dot{M}n\ddot{S}e + 2\dot{H}$, wird in Gestalt eines grauweissen Pulvers erhalten, wenn man kohlensaures Manganoxydul mit seleniger Säure behandelt. Es löst sich ohne Färbung in kalter Salzsäure, aber in der Wärme mit rosenrother Farbe. Es löst sich in seleniger Säure auf.

Selenigsaures Nickeloxydul, $\dot{N}i\ddot{S}e + \dot{H}$, schlägt sich als grünes Pulver nieder, welches beim Trocknen weiss wird, wenn man schwefelsaures Nickeloxydul durch selenigsaures Kali zersetzt. Es löst sich in seleniger Säure mit grüner Farbe, aber die Lösung trocknet beim Verdunsten zu einem Gummi ein.

Selenigsaures Zinkoxyd, $\dot{Z}n\ddot{S}e + 2\dot{H}$, ist ein weisses, unlösliches krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen selenige Säure abgiebt und basisches Salz zurücklässt.

Neutrales selenigsaures Kupferoxyd, $2\dot{C}u\ddot{S} + \dot{H}$, schlägt sich mit grüngelber Farbe und krystallinisch nieder, wenn man selenigsaures Ammoniumoxyd mit schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt. Beim Trocknen

über Schwefelsäure wird es schön blau. Es löst sich nicht in seleniger Säure auf.

Ausser den angeführten Salzen, welche sämmtlich mehr oder weniger analysirt worden sind, hat Muspratt auch Reactionen über die Verbindungen von seleniger Säure mit Baryt, Strontian, Kalk, Beryllerde, Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Kadmiumoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Lithion, Yttererde, Ceroxyd, Zirkonerde, Uranoxyd und Zinnoxyd angestellt, die aber nichts Neues darzubieten scheinen.

Para-Wolframsaure Salze.

Im Jahresberichte XXVIII, 117, finden sich Verhältnisse der Wolframsäure von Laurent angeführt. Derselbe [1]) hat sich nun von Neuem mit diesem Gegenstande beschäftigt, aber dabei nur die parawolframsauren Salze behandelt, welche er auf den Grund der folgenden Verhältnisse als so beschaffen betrachtet, dass sie nicht mit den wolframsauren Salzen vereinigt werden können: 1) die löslichen parawolframsauren Salze werden nicht gefällt, wenn man schwache Salpetersäure oder Salzsäure zu ihrer Lösung setzt; 2) die Verbindungen der Parawolframsäure mit Talkerde, Zinkoxyd und Kupferoxyd lösen sich nach der Behandlung mit wenig schwacher Salpetersäure in wenig Wasser; 3) vermischt man die Salze von Kali oder Natron mit Ammoniak im Ueberschuss, so verwandeln sie sich nicht in wolframsaure Salze, sondern es entstehen dabei Doppel- oder Tripelsalze, deren Zusammensetzung nach Laurent's Atomgewichten und Aufstellungsweise von Formeln durch $W^4O^{14}R^{\frac{10}{8}}H^{\frac{2}{8}}$ ausgedrückt wird; 4) setzt man die Lösung von salpetersaurer Talkerde oder Zinkoxyd in Ammoniak zu parawolframsauren Salzen, so erhält

---

1) Compt. rend. XXIX, 157.

man fast unlösliche Salze von drei Basen, während wolframsaure Salze unter denselben Umständen nicht verändert werden; 5) eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak giebt mit parawolframsauren Salzen einen krystallinischen Niederschlag, aber nicht mit wolframsauren Salzen; 6) die Parawolframsäure kann basische Salze bilden, welche geröthetes Lackmuspapier blau färben, und deren Zusammensetzung dessen ungeachtet nach Laurent mit der Formel WO^4R^4 + einen Ueberschuss an Wolframsäure repräsentirt werden kann.

Laurent hat nicht die Zahlenwerthe der Analysen mitgetheilt, welche er angeblich mit einer Menge von parawolframsauren Salzen gemacht hat, sondern er führt nur die Formeln an, welche die Zusammensetzung derselben ausdrücken sollen. Ich will sie hier nicht alle anführen, sondern einige nur als Beispiele, und zwar so, wie er sie selbst aufgestellt hat, z. B. für gewisse neutrale Salze: $W^4O^{14}(K\frac{10}{6}Am\frac{7}{6}H\frac{2}{8})$ + 3Aq. — $W^4O^{14}(K\frac{3}{6}Na\frac{3}{6}Am\frac{14}{6}H\frac{2}{8})$ + 4Aq. — $W^4O^{14}\binom{Cu}{H^3N}\frac{10}{8}H\frac{2}{8}$ + 6Aq.; für ein saures Salz: $W^4O^{14}(KNa^2H)$ + 8Aq., und für gewisse basische Salze: $W^4O^{14}Ca\frac{10}{8}H\frac{2}{8}$ + Aq. + 6HCaO und $W^4O^{14}\binom{Ni}{H^3N}\frac{5}{8}Ni\frac{5}{8}H\frac{2}{8}$ + 12Aq. + HNiO.

Man verwundert sich mit Grund darüber, wie Laurent so scharfe Analysen von mehreren der wolframsauren Salze machen kann, dass er die angeführten Formeln als völlig richtig dafür annehmen will, indem sie, wenn man sie in die noch allgemeineren umgestalten wollte, ganz eigenthümliche Physiognomien darbieten würden. Natürlicherweise setzen sie auch eine sehr sichere Kenntniss von den

Atomgewichten der darin eintretenden Elemente voraus, besonders von dem des Wolframs, indem die Analysen, welche mit den oben stehenden Formeln übereinstimmen, nicht damit harmoniren würden, wenn das Wolfram ein Atomgewicht hat, welches bedeutend von dem abweicht, welches bisher dafür angenommen worden ist. Es würde unrecht von mir seyn, wenn ich mit apodictischer Gewissheit behaupten wollte, was noch nicht durch Experimente mit völliger Sicherheit dargelegt worden ist, aber nach einigen Untersuchungen, welche darüber in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind, will es scheinen, wie wenn die Zahl 1188, welche man bis jetzt als das Atomgewicht des Wolframs repräsentirend angesehen hat, gar zu hoch wäre, und dass sich das Atomgewicht dieses Metalls mehr der Zahl 1150 nähert. Möge es mir also erlaubt seyn, nur die Frage aufzustellen: welchen Weg nehmen in einem solchen Fall die Laurent'schen Formeln?

Schönbein[1]) hat gezeigt, dass Jod auf trocknem Wege aus Jodkalium abgeschieden wird, wenn man dieses mit Arseniksäure zusammenreibt, wobei, besonders in höherer Temperatur arseniksaures Kali, arsenige Säure und Jod gebildet werden. Aehnlich verhält sich auch Antimonsäure dagegen. Chromsäure, zweifach-chromsaures Kali, Molybdänsäure und Wolframsäure scheiden in der Kälte ebenfalls Jod daraus ab, aber Zinnsäure, Titansäure und Uransäure erst in der Wärme. Trägt man Jodkalium in geschmolzene wasserfreie Phosphorsäure, so entwickelt sich Jod mit Heftigkeit und selbst mit einer rasch vorübergehenden Feuer-Erscheinung. Eben so ver- Jodkalium.

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 513.

hält sich Phosphorsäurehydrat, aber dabei entsteht zugleich auch Jodwasserstoff. Kieselsäure und Borsäure entwickeln ebenfalls auch Jod daraus, aber erst in einer erhöhten Temperatur und bei Zutritt von Luft oder Sauerstoffgas. Eisenoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd und im Allgemeinen alle Eisenoxydsalze, Kaliumeisencyanid und Kupferoxydsalze scheiden schon in der Kälte das Jod daraus ab.

Bromkalium verhält sich zwar gegen die angeführten Reagentien ähnlich wie Jodkalium, aber das Brom wird doch am besten daraus abgeschieden, wenn man saures chromsaures Kali anwendet. Kieselsäure und Borsäure entwickeln jedoch selbst in der stärksten Hitze kein Brom daraus.

Behandelt man Chlorkalium und Chlornatrium unter denselben Verhältnissen, so wird kein Chlor in Freiheit gesetzt, aber dieses ist doch der Fall, wenn man die Chloride von den Radicalen der alkalischen Erden anstatt jener anwendet, besonders wenn man sie mit saurem chromsaurem Kali behandelt.

Dreifach-chromsaures Kali.

Bothe[1]) hat das von Mitscherlich zuerst entdeckte *dreifach-chromsaure Kali* genauer untersucht, welches am besten in gut ausgebildeten, perlmutterglänzenden, tiefrothen Prismen angeschossen erhalten wird, die nach Naumann's Bestimmungen dem monoklinometrischen System angehören, wenn man zweifach-chromsaures Kali bei + 60° in Salpetersäure von 1,210 specifischem Gewicht auflöst und die Lösung langsam erkalten lässt. Es schiessen dabei zweierlei Salze an, die aber auf mechanischem Wege getrennt werden können. Das Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt, wobei es jedoch niemals so

1) Journ. für pract. Chem. XLVI, 184.

schön wieder erhalten wird, wie bei dem ersten Anschiessen aus Salpetersäure. Es ist wasserfrei und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\dot{K}\ddot{\bar{C}}r^{3}$. Das Salz decrepitirt beim Erhitzen und schmilzt bei + 145° bis + 160°. Es löst sich leicht in Alkohol, wird aber leicht in dieser Lösung durch Luft zersetzt. In der Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden schwarz. Ihr specif. Gewicht ist = 3,613.

Dithionigsaures Natron.

Faget[1]) giebt als beste Bereitungsmethode des dithionigsauren Natrons die folgende an: Man kocht eine Lösung von neutralem schwefelsauren Natron mit Schwefel und verdunstet die Flüssigkeit dann zur Krystallisation. Das Salz wird daraus gereinigt, indem man es in seinem Krystallwasser schmilzt, wobei die fremden Stoffe in der Mutterlauge zurückbleiben. Die Reinheit des Salzes prüft man dadurch, dass man es erhitzt, wobei es Schwefel und schweflige Säure abgiebt, während ein Rückstand bleibt, welcher 44,6 Procent betragen muss, und welcher ein Gemenge von schwefelsaurem Natron und Schwefelnatrium ist.

Chlorsaures Natron.

Winckler[2]) bereitet chlorsaures Natron auf folgende Weise: 19½ Unze krystallisirter Weinsäure werden in 10 Pfund Wasser aufgelöst und 18¼ Unze reines, krystallisirtes kohlensaures Natron hinzugesetzt. Nach beendigter Reaction werden 16 Unzen chlorsaures Kali darin aufgelöst und die Flüssigkeit nach angemessenem Erhitzen und Durchmischen erkalten und stehen gelassen. Nach 1 bis 2 Tagen wird der gebildete und abgesetzte Weinstein abfiltrirt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und der Rückstand,

1) Journ. de Pharm. XV, 335.
2) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 35.

welcher 13½ Unze beträgt, in seiner doppelten Gewichtsmenge kaltem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung bei + 50° bis 60° zur Krystallisation verdunstet, wodurch man 12 Unzen chlorsaures Natron in schönen Krystallen bekommt, welche rhombische Prismen sind. Lässt man das trockne Salz längere Zeit ruhig stehen, so entwickelt sich daraus ein Gas, welches zwar nach Chlor riecht, aber Winckler glaubt, dass es ausserdem noch ein anderes Gas enthalte.

Soda-Fabrikation.

Brown[1]) hat verschiedene der rohen Materialien und der Producte bei der Soda-Fabrikation untersucht. Seine Abhandlung gehört jedoch ausschliesslich in den Kreis der chemischen Technologie, weshalb ich hier nur ihr Erscheinen anzeige.

Glas.

Die Fabrikation eines Glases, welches in seinen Eigenschaften mit dem böhmischen verglichen werden könnte, ist für die Glasfabrikation in Frankreich schon lange ein gewünschter Gegenstand gewesen, weil sie in bedeckten Tiegeln mit Steinkohlen in ihren Oefen keine Glasmasse schmelzen konnten, welche eben so wenig Alkali enthält, als das böhmische Glas. Ein Glasfabrikant Maes[2]) giebt jedoch an, dass ihm dieses durch einen Zusatz von wenigen Procenten Borsäure zu der Glasmasse geglückt sey. Das Glas soll dadurch so wohl seine Durchsichtigkeit als auch seine Härte behalten. Die Borosilicate, welche Maes bis jetzt studirt hat, sind die von Kali + Zink und Natron + Zink, aber er ist der Ansicht, dass es, um das Glas zweckmässig für optische Zwecke zu erhalten, erforderlich sey, auch die Borosilicate von Baryt,

1) Phil. Magaz. XXXIV, 15.
2) Compt. rend. XXIX, 452.

Blei, Wismuth und mehreren andern Basen zu untersuchen.

Oxland[1]) empfiehlt wolframsaures Natron, anstatt gewisser Zinn-Präparate, zum Färben anzuwenden, wozu dasselbe theils für sich und theils in Verbindung mit gewissen Säuren gebraucht werden kann, je nach den verschiedenen Endzwecken, welche man erreichen will. Ausser der Mittheilung gewisser allgemeiner Vorschriften zum Färben, hat er auch die Methode angegeben, nach welcher man das wolframsaure Natron fabrikmässig darstellen kann

Wolframsaures Natron.

Wilson[2]) hat die Löslichkeit des Fluorcalciums in Wasser untersucht und gefunden, dass Wasser $\frac{1}{26845}$ seines Gewichts davon auflöst. Von warmem Wasser wird es viel leichter aufgelöst als von kaltem, und es scheidet sich daher aus einer in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten theilweise wieder ab.

Fluorcalcium.

Rose[3]) hat auf ähnliche Weise, wie in Vorhergehenden S. 80 für die Phosphorsäure angegeben worden ist, versucht, auch mit der Arseniksäure analoge Verbindungen hervorzubringen. Wird arseniksaure Ammoniak-Talkerde bis zur Entfernung des Wassers und des Ammoniaks erhitzt und der Rückstand mit 1 Atomgewicht kohlensaurem Kali gelinde geglüht, so bleibt zwar beim Ausziehen der Masse mit Wasser ein unlösliches Salz zurück, welches $\dot{K} + {}_2\dot{Mg} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ zu seyn scheint, welches aber doch mit gar zu viel mit kohlensaurer Talkerde verunreinigt ist, um darauf ein Urtheil gründen zu können. Beim

Arseniksaures Talkerde-Natron.

1) Journ. de Ch. medic. V, 132.
2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 114.
3) Poggend. Ann. LXXVII, 300.

Zusammenglühen angemessener Quantitäten von Arseniksäure, Talkerde und kohlensaurem Natron und nachherigem weiteren Behandeln der geglühten Masse mit Wasser, bekam Rose einen Rückstand, welcher keine Kohlensäure enthielt, aber dafür eine bedeutende Portion Wasser. Nach der damit ausgeführten Analyse zieht er jedoch den Schluss, dass das Product ein Gemenge von $\dot{N}a\dot{M}g^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{A}s}$ und von $\dot{H}\,\dot{M}g^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{A}s}$ sey, verunreinigt mit kaustischer Talkerde.

Kohlensaure Thonerde. Danson[1]) hat unter Muspratt's Leitung den Niederschlag untersucht, welchen kohlensaures Ammoniumoxyd in einer Lösung von Alaun hervorbringt, und er fand, dass derselbe nach einem dreiwöchentlichen Trocknen im luftleeren Raume ein voluminöses, leichtes, feines und schneeähnliches Pulver war, dessen chemische Zusammensetzung auf das Genaueste mit der Formel $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{Al}}{}^3\ddot{C}^2 + 16\,\dot{H}$ übereinstimmte. Er würde also wasserhaltige basische kohlensaure Thonerde seyn.

Schmelzfarben. Wächter[2]) hat im Laufe des Jahrs 1849 seine Vorschriften zur Bereitung von Schmelzfarben weiter mitgetheilt.

Die *gelben* Schmelzfarben zum Porcellanmalen sind Bleiglas, vermischt entweder mit Antimonsäure oder Uranoxyd. Dazu sind dann Vorschriften gegeben zur Hervorbringung von Citronengelb, Hellgelb, zweierlei Dunkelgelb, Urangelb und Uranorange.

Für *grüne* Schmelzfarben auf Porzellan hat Wächter Vorschriften gegeben mit Chromoxyd zu Blaugrün, Dunkelgrün und Schattirgrün.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 120.
2) Daselbst, LXIX, 99.

Für *blaue* Schmelzfarben giebt er Vorschriften mit Kobaltoxyd zu Dunkelblau, Hellblau, Schattirblau, Luftblau und Türkischblau.

Für *schwarze* und *graue* Schmelzfarben sind Vorschriften gegeben worden zu Iridiumschwarz, Iridiumgrau, Kobalt-Manganschwarz und Kobalt-Mangangrau.

Für *rothe* und *braune* Schmelzfarben auf Porzellan mit Eisenoxyd gibt er Vorschriften zu Gelbroth, Braunroth, Blauroth, Kastanienbraun, Chamois und Fleischfarben. Ausserdem sind noch Vorschriften zu 8 anderen braunen Farbennuancen gegeben worden.

Nach dem Einbrennen in das Porcellan zeigen sich diese verschiedenen braunen Farben unter einem Mikroscop als dunkelgefärbte Verbindungen dem Bleiglase mechanisch eingemengt und nur bis zu einem unbedeutendem Grade darin aufgelöst.

In einer zweiten Abhandlung hat Wächter [1]) genauere Vorschriften zur Hervorbringung einer avanturinähnlichen Porcellanglasur gegeben.

Bohlen [2]) hat ebenfalls seine Erfahrungen über die Hervorbringung gewisser Schmelzfarben mitgetheilt. Er behandelt dabei die Hervorbringung von Goldpurpur, gewisser Chrom- und Kobalt-Farben, und die Bereitung einiger gelben Farben ohne Uranoxyd.

Salvetat [3]) hat einige der Schmelzfarben analysirt, welche zur Hervorbringung verschiedener rother Farben auf Porcellan angewandt werden. Hauptsächlich hat er die Schmelzfarben untersucht, welche von Pannetier in Paris fabricirt werden, und wel-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 57.
2) Archiv der Pharm. LVII, 276.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 333.

che sich durch ihre Schönheit auszeichnen. Nach der zu Sevres gebräuchliche Bezeichnung sind sie: rouge orangé, rouge capucine, rouge sanguin, rouge de chair, rouge laqueux, rouge violatre pale, rouge violatre, rouge violatre foncé, rouge violatre très foncé, gris de fer. Aus seinen Untersuchungen zieht Salvetat den Schluss, dass Eisenoxyd jeden Grad des rothen Farbentons hervorbringen kann, welcher zwischen rouge capucine und rouge violatre liegt, wobei der Farbenton nur von dem Grade der Hitze, welchen die Farbe unterworfen wird, abhängig ist. Durch einen Zusatz von Zinkoxyd oder Thonerde geht die Farbe in Orange über, und durch Einmengung grösserer oder kleinerer Mengen von Manganoxyd wird die mehr oder weniger sich ins Violette ziehende Farbe erhalten.

Kaliumeisencyanid mit Natriumeisencyanid.

Laurent[1]) gibt an, dass wenn man eine Lösung, welche sowohl Kaliumeisencyanid als auch Natriumeisencyanid enthält, der freiwilligen Verdunstung überlässt, daraus schöne granatrothe kubische Krystalle anschiessen, welche beim Erhitzen decrepitiren, welche aber kein Wasser enthalten, und welche ein Doppelsalz von den beiden angeführten Salzen sind = $(3 KCy + FeCy^3) + (3 NaCy + FeCy^3)$. Einmal bekam Laurent dieses Salz in grossen, dunkelbraunen sechsseitigen Prismen, die aber bei der Umkrystallisirung nur kubische Krystalle geben. Das prismatische Salz verliert bei + 100° kein Wasser, aber es ist das vorhergehende Salz mit 12 Atomen Krystallwasser. Das letztere Salz ist nach Laurent's Formel und Atomgewichten = $C^2 N^2 fe K_{\frac{1}{2}} Na_{\frac{1}{2}} + Aq.$ worin fe $\frac{2}{3}$ des Atomgewichts von Fe ausdrückt.

1) Revue scientif. XXXIV, 324.

Berlinerblau im Sonnenlichte.

Chevreul [1]) hat seine schon vor mehreren Jahren angefangenen Untersuchungen über die Einwirkung des Lichts auf Farbestoffe im luftleeren Raume zu einer weiteren Erforschung wieder aufgenommen, indem er jetzt einige der Resultate mittheilt, welche das Berlinerblau betreffen, und welche sind: das Berlinerblau verliert im luftleeren Raume unter dem Einfluss des Sonnenlichts seine blaue Farbe, indem es Cyan oder Cyanwasserstoff abgibt, und nimmt darauf unter dem Einfluss von vollkommen trocknem Sauerstoffgas sogleich seine blaue Farbe wieder an, wobei sich aber eine so grosse Quantität Eisenoxyd bildet, dass sie der aus dem Berlinerblau ausgetretenen Quantität Cyan entspricht. Dagegen ist es ihm unerklärlich, wie mit Berlinerblau gefärbte Seide durch Verlust von Cyan entfärbt werden, und unter dem Einflusse von Sauerstoffgas die blaue Farbe wieder annehmen kann, ohne dass selbst nach einer 5 Mal wiederholten Entfärbung und Wiederfärbung die Farbe der Seide verändert worden zu seyn scheint, und ohne dass man dann mit Chlorwasserstoffsäure eine bemerkbare Quantität Eisenoxyd ausziehen kann.

Basisches Cyanblei.

Im vorigen Jahresberichte, S. 157, ist angeführt worden, dass der Niederschlag, welchen Cyanwasserstoffsäure unter Zusatz von Ammoniak in basischem essigsaurem Bleioxyd hervorbringt, nach Kuglers Angabe aus $\text{PbCy} + \dot{\text{P}}\text{b} + \dot{\text{H}}$ zusammengesetzt sey. Erlenmeier [2]) hat nun die Unzuverlässigkeit dieser Angabe dargelegt und gezeigt, dass die gefundenen und berechneten Zahlen auf keine Weise mit einander übereinstimmen. Erlenmeier hat denselben

1) Compt. rend. XXIX, 294.
2) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 356.

Niederschlag untersucht, wie er erhalten wird, sowohl nach der von Kugler angegebenen Methode, als auch wenn man Kali anstatt des Ammoniaks, oder wenn man Alkohol zur Fällung anwendet, und er schreibt vor, dass der Niederschlag mit luftfreiem Wasser gewaschen werden müsse, weil er sonst leicht eine Veränderung erleide, und dass man ihn rasch im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknen müsse, wobei er jedoch auch immer den Geruch nach Cyanwasserstoff verbreite. Das auf diese Weise bereitete basische Cyanblei zeigte sich dann nach der Formel $PbCy + 2\dot{P}b$ zusammengesetzt.

Salpetrigsaures Bleioxyd. Bromeis [1]) hat in Bunsen's Laboratorium einige der Salze untersucht, welche durch Einwirkung von salpetersaurem Bleioxyd auf metallisches Blei gebildet werden, wobei er die zuletzt von Peligot [2]) entdeckten Verhältnisse bestätigt und einige neue Verhältnisse beobachtet hat. Die Bereitung dieser Bleisalze geschah auf die Weise, dass er eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd meistens in der Siedhitze und in ungleichen Quantitäten und ungleich langer Zeit auf einen Ueberschuss von Bleidrehspänen in einem Glaskolben einwirken liess. Im Anfange der Operation entwickelte sich schon bei + 80° Stickoxydgas, aber nachher bemerkte man nur noch kaum eine Entwickelung von diesem Gas. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs gelb, dann nahm die Intensität dieser gelben Farbe allmälig ab, aber ohne dass sie jemals farblos geworden wäre. Dadurch, dass dabei so leicht Kohlensäure aus der Luft aufgenommen wird und die Bildung von kohlensaurem Bleioxyd

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 38.
2) Jahresb. XXI, 133.

eine Folge davon ist, dass ferner Kieselsäure, welche von angegriffenem Glas herrührt, sich einmischt, und dass mehrere basische Salze gebildet werden, die jedoch einem Theil nach mechanisch aus der erkalteten Flüssigkeit getrennt werden können, wird es schwierig, die gebildeten Salze in einem Zustande von völliger Reinheit zu erhalten, ausgenommen das Salz, welches zuerst aufgeführt werden soll und welches in seinem Krystallwasser schmilzt. Die übrigen Salze behalten beim Erhitzen ihre Form bei. Die Lösung derselben in lufthaltigem Wasser ist immer trübe. Die Löslichkeit dieser Salze nimmt in demselben Verhältnisse ab, als die Quantität der Base darin grösser ist. Sie lösen sich schwierig in kaltem aber leichter in siedendem Wasser auf, dagegen sehr leicht in Essigsäure und die Lösung darin bildet eine gelbe, schwere ölartige Flüssigkeit, die in der Wärme zu einer klebenden Masse eintrocknet. Die Salze werden durch Alkohol und Aether aus ihrer Lösung in Wasser in Gestalt eines gelbweissen Pulvers niedergeschlagen. Ihre Lösungen in Wasser geben mit salpetersaurem Kupferoxyd einen hell blaugrünen und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag, welcher letztere bald schmutzig grün und darauf schwarzbraun wird. Mit Ausnahme von $\dot{P}b^4\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$ fangen sie sämmtlich an, sich bei + 85° zu zersetzen. Sie krystallisiren alle in dem rhombischen oder 1 und 1 achsigen Systeme. Bei der Analyse aller dieser Salze hat Bromeis die Quantitäten sowohl von Bleioxyd und Stickstoff als auch von Wasser direct bestimmt.

Durch Kochen gleicher Atomgewichte von salpetersaurem Bleioxyd und metallischem Blei bekommt

man ein Salz, welches in strohgelben, glänzenden Blättern anschiesst, in Gestalt von rectangulären Prismen mit rhombischen Pyramiden, welche nach der Formel $\dot{P}b^2\overset{\cdots}{\bar{N}} + \dot{P}b^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt sind. Es löst sich in 85 Theilen Wasser und schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser. Das allmälig ausgetrocknete und wasserfreie Salz wird nicht zersetzt, wenn man es langsam in siedendes Wasser bringt. Bei der Bereitung dieses Salzes ist es nicht erforderlich, die Flüssigkeit zu kochen; es reicht hin, wenn man sie nur in einer der Siedhitze nahen Temperatur behandelt, weil sich sonst das nun gleich folgende Salz bildet.

Setzt man das Kochen des salpetersauren Bleioxyds mit einem grossen Ueberschuss an Blei mehrere Tage lang fort, so setzt sich aus der dann erkaltenden Flüssigkeit ein grünes Salz ab, welches nachher angeführt werden soll, und darauf ein anderes Salz in gut ausgebildeten glanzlosen, hell ziegelrothen, rhombischen Krystallen ab, deren Zusammensetzung mit der Formel $\dot{P}b^2\overset{\cdots}{\bar{N}} + 3\dot{P}b^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 6\dot{H}$ ausgedrückt wird. — Ein oranngerothes Salz, welches zuweilen unter denselben Umständen gebildet wird, ist bereits schon von Peligot bemerkt worden, und Bromeis hat die Analyse dieses Chemikers bestätigt, indem er es ebenfalls so zusammengesetzt fand, dass es mit der Formel $\dot{P}b^5\overset{\cdots}{\bar{N}} + \dot{P}b^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 3\dot{H}$ ausgedrückt werden kann. Als Bromeis die Bereitung dieses orangerothen Salzes versuchte, bekam er es jedoch nicht immer, sondern anstatt dessen ein anderes, welches zwar auch eine orangerothe Farbe hatte, aber glänzender war, und dessen Zusammensetzung nur wenig davon

abwich und am besten mit der Formel $3\dot{P}b^2\dddot{\bar{N}} + \dot{P}b^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 6\dot{\bar{H}}$ übereinstimmte.

Die Formeln für alle die bis jetzt angeführten Salze sind von Bromeis auf andere Weise aufgestellt worden, als wie ich sie hier angebe, weil er annimmt, dass Untersalpetersäure $= \ddot{\ddot{\bar{N}}}$ ausser salpetriger Säure darin enthalten sey, während ich sie auf die Weise aufgestellt habe, dass sie als Verbindungen der Salze von salpetriger Säure und Salpetersäure betrachtet werden können. Ist diese meine Erklärungsweise die richtige, so folgt daraus, dass zwischen den Bleioxydsalzen von Salpetersäure und von salpetriger Säure mehrere Verbindungen nach ungleichen Atomverhältnissen existiren können, wobei jedoch die Sättigungsgrade sich auf verschiedenen Stadien befinden.

Kocht man eine Lösung des zuerst erwähnten Salzes $= \dot{P}b^2\dddot{\bar{N}} + \dot{P}b^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$ eine kürzere Zeitlang mit metallischem Blei, so setzt sich beim Erkalten aussen an dem angewandten Salze ein Salz in langen Nadeln ab, welche rechtwincklige Prismen mit rhombischen Pyramiden sind. Zuweilen entstehen dabei auch Zwillingskrystalle, und es tritt dabei ferner auch das orangerothe Salz auf, von dem es jedoch nur mechánisch getrennt werden kann, da sie beide eine gleiche Löslichkeit in Wasser haben. Das hier in Rede stehende neue Salz entspricht der Formel $\dot{P}b^2\dddot{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}$.

Wird die Lösung des orangerothen Salzes einige Stunden lang mit Blei gekocht, so setzen sich an den Wänden des Gefässes isolirte kleine Krystallnadeln ab, die sich zu Halbkugeln concentrisch zusammen gruppiren. Das so gebildete Salz, welches immer dieselbe Zusammensetzung hat, zeigt jedoch ei-

nen ungleichen Farbenschimmer, indem es zuweilen schön feuerroth, zuweilen grün und glänzend ist, und ausserdem häufig dazwischem fallende Uebergänge zeigt.

Durch Kochen einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit metallischem Blei haben sowohl Berzelius, als auch Chevreul und Peligot ein Salz erhalten, welches alle diese Chemiker als roth beschrieben haben, wiewohl als entweder ziegelroth, rosenroth oder fleischroth. Dieses Salz ist auch von Bromeis dargestellt worden, welcher es dann bei der Analyse nach der Formel $\dot{P}b^4\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$ zusammengesetzt fand. Es verliert das Wasseratom erst in einer Temperatur, welche weit über + 150° liegt.

Gerhardt [1]) hat jetzt die genaueren Einzelheiten sowohl in Betreff der Bereitung als auch der Analyse des Doppelsalzes von salpetersaurem Bleioxyd und ^{a}phosphorsaurem Bleioxyd mitgetheilt, welches im vorigen Jahresberichte, S. 160, angeführt worden ist.

Borsaures Bleioxyd.

Herapath [2]) hat die Verbindungen des Bleioxyds mit Borsäure untersucht.

Neutrales borsaures Bleioxyd, nach dem Trocknen bei + 100° = $\dot{P}b\ddot{\ddot{B}} + \dot{H}$, wird erhalten, wenn man basisches essigsaures Bleioxyd unvollständig mit zweifach-borsaurem Natron ausfällt, oder wenn man ein von den folgenden sauren borsauren Bleioxydsalzen einige Stunden lang mit kaustischem Ammoniak digerirt. Es ist ein schweres unkrystallinisches Pulver, unlöslich in Alkohol und höchst schwer löslich in Wasser, aber dagegen leicht löslich in kalter Salpe-

1) Revue scientif. XXXIV, 234.
2) Phil. Magaz. XXXIV, 375.

tersäure und siedender Essigsäure, und es wird aus den Lösungen in diesen Säuren durch kaustisches Ammoniak unverändert wieder niedergeschlagen. Durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, so wie durch siedende Kali- und Natronlauge wird es leicht zersetzt. Bei + 113° bis + 130° fängt es an Wasser zu verlieren und bei + 230° bis + 260° ist es völlig wasserfrei. Vor dem Löthrohre breitet es sich aus und schmilzt in der Rothglühhitze zu einem durchsichtigen farblosen Glas von 5,5984 specif. Gewicht.

Anderthalb borsaures Bleioxyd, nach dem Trocknen bei + 100° = $\dot{P}b^2\ddot{B}^3 + 4\dot{H}$, schlägt sich nieder, wenn man zweifach-borsaures Natron in einem grösseren Ueberschuss zu einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd setzt. Dieses Salz verliert die Hälfte seines Wassers zwischen + 180° und + 200°. Es schmilzt vor dem Löthrohre zu einem Glas, dessen specif. Gewicht etwas geringer ist als von dem des vorhergehenden Salzes, und die Härte desselben ist fast dieselbe wie die des Flintglases.

Zweifach-borsaures Bleioxyd, nach dem Trocknen bei + 100° = $\dot{P}b\ddot{B}^2 + 4\dot{H}$, wird als ein amorphes Pulver erhalten, wenn man ein der vorhergehenden Salze mit einer concentrirten Lösung von Borsäure behandelt. Zwischen + 200° und + 230° verliert es 1 Atom Wasser. In der Rothglühhitze schmilzt es zu einer glasigen Masse, welche jedoch fast nicht frei von Blasen erhalten werden kann, und das dabei erhaltene Glas ist härter als Flintglas.

Salpetersaures Bleioxyd mit *borsaurem Bleioxyd.* Ein solches Doppelsalz scheint gebildet zu werden, wenn ein der vorhergehenden Salze in mittelstarker

Salpetersäure aufgelöst wird, und wenn man die Lösung dann verdunstet, bis sich eine Haut darauf bildet, worauf sich dann beim Erkalten unregelmässige Krystalle an den Wänden des Gefässes ansetzen. Diese Krystalle werden bei + 120° undurchsichtig, sie decrepitiren und geben Wasser und eine Spur Salpetersäure ab. In der Glühhitze geben sie viele salpetrige Säure ab und schmelzen zu einem farblosen Glas. Zufolge der Analyse, welche jedoch wenig übereinstimmende Zahlen gegeben hat, glaubt Herapath, dass es nach der Formel $\dot{Pb}\ddot{B} + \dot{Pb}\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Chlorblei mit borsaurem Bleioxyd, nach dem Trocknen über Schwefelsäure $= PbCl + \dot{Pb}\ddot{B} + \dot{H}$, schlägt sich nieder, wenn man eine warme Lösung von zweifach-borsaurem Natron mit einer concentrirten und siedenden Lösung von Chlorblei vermischt. Nach dem Waschen mit warmem Wasser zeigte sich das Salz unter einem Mikroscope aus kleinen unregelmässigen, nadelförmigen, perlmutterglänzenden Krystallen bestehend. Es verändert sich nicht durch kaltes aber allmälig durch siedendes Wasser, wird von Salpetersäure aufgelöst und zersetzt, und es verliert bei + 150° bis 180° sein Wasser. Es schmilzt beim Erhitzen zu einer farblosen, etwas gelblichen Perle, die beim Erkalten farblos und etwas opalisirend wird. Auf Kohle oder in einem offenen Tiegel erhitzt, entwickelt das Salz weisse Dämpfe, während die geschmolzene Masse immer dunkler wird, und beim Erkalten erstarrt sie dann zu einer undurchsichtigen strohgelben Masse, die von einer Menge von nadelförmigen und um einen Punkt gelagerten Krystallen ausgemacht wird.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Meillaerts[1]) bereitet schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak dadurch, dass er Ammoniakgas in ein Gefäss leitet, welches Krystalle von schwefelsaurem Kupferoxyd enthält. Dieses Salz = $\dot{C}u\ddot{S} + 5\dot{H}$ giebt dabei 4 Atome seines Wassers ab, während 2 Atome NH^3 aufgenommen werden, wodurch die Verbindung = $\dot{C}u\ddot{S} + 2NH^3 + \dot{H}$ gebildet wird.

Chromsaures Kupferoxyd-Kali.

Uebergiesst man frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, oder setzt man eine Lösung von diesem letzteren Salze allmälig im Ueberschuss zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, und dann allmälig kaustisches Kali, so bildet sich nach Knop[2]) ein Doppelsalz, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure von chromsaurem Kupferoxyd-Kali mit Wasser ausgemacht wird = $\dot{K}\ddot{C}r + \dot{C}u^5\ddot{C}r^2 + 3\dot{H}$ oder vielleicht richtiger = $\dot{K}\ddot{C}r + 2\dot{C}u\ddot{C}r + \dot{C}u\dot{H} + 2\dot{H}$. Dieses Salz ist ein hellbraunes, schimmerndes Pulver, welches aus mikroscopischen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln besteht, welche von ätzendem und kohlensaurem Ammoniak mit grüner Farbe aufgelöst werden, und aus einer solchen in der Wärme gesättigten Lösung schiesst beim Erkalten ein glänzendes, grünes, prismatisches Salz an, welches dasselbe zu seyn scheint, wie Malaguti's chromsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Basisches Quecksilberchlorid.

Roucher[3]) hat einige Versuche über die Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Chlorquecksilber angestellt, wobei er die Verhältnisse der verschiedenen Quecksilberoxyd-Modificationen, der *rothen* und

1) Journ. de Pharm. d'Anvers 1848 p. 217.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 52.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 353.

gelben, unter verschiedenen Umständen in Betracht gezogen hat. Behandelt man 1 Theil rothes Quecksilberoxyd mit 25 Theilen der Lösung von Quecksilberchlorid, so färbt sich das erstere bald braun und nach 24 Stunden hat es sich in schwarze Blätter verwandelt, welche $HgCl + 2\dot{Hg}$ sind. Ist dagegen das rothe Oxyd im Ueberschuss vorhanden, behandelt man z. B. ein Theil des Oxyds mit 2 bis 3 Theilen von der Lösung, so bekommt man durch wiederholtes Schütteln mit neuen Portionen von der Lösung eine blassgelbe Verbindung, welche $= HgCl + 6\dot{Hg} + \dot{H}$ ist, und welche beim Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure nicht das Wasseratom verliert, was aber bei $+ 120^0$ bis 130^0 daraus weggeht. Unter einem Mikroscope zeigt sie sich aus langen, schmalen, rhombischen Blättern bestehend. Wendet man aber das Oxyd nicht in einem grösseren Ueberschuss an, oder steigt die Temperatur über $+ 18^0$ bis 20^0, so bekommt man häufigst Gemenge von dunkelbraunen und hellbraunen Producten, zusammen mit dunklen Nadeln oder Blättern, welche alle von Gemengen ausgemacht werden. Wendet man jedoch z. B. 19 Grammen rothes Oxyd gegen 30 — 40 Cubic Centimeter von der Chloridlösung an, und wird das Schütteln mit neuer Lösung wiederholt, so erhält man ein hellbraunes Product, welches sich unter einem Mikroscope als rein zeigt, und welches die vorhergehende Verbindung ist, aber ohne Wasser, oder $= HgCl + 6\dot{Hg}$. Wendet man ferner 60 bis 80 Cubic Centimeter von der Chloridlösung auf 10 Grammen rothes Oxyd an, so bekommt man eine dunkelbraune krystallinische Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $HgCl + 4\dot{Hg}$

entspricht. Einmal bekam Roucher eine Verbindung, welche dem Musivgold ähnlich aussah, die aber nicht noch einmal dargestellt werden konnte. Die zuletzt erwähnte Verbindung = HgCl + 4Hg, welche auch durch Zusammenreiben von 25—30 Grammen Oxyd mit 15—20 Cubic Centimeter von der Chloridlösung dargestellt werden kann, wenn man dabei die letztere erneuert, wird durch siedendes Wasser zersetzt, wobei sie rothes Oxyd ungelöst zurücklässt, und aus der Lösung, welche basisches Quecksilberchlorid aufgelöst enthält, setzt sich dann beim Erkalten wiederum HgCl + 4Hg in braunen Blättern ab. — Roucher erwähnt auch einer Verbindung von HgCl + 5Hg als einer fünften Vereinigungsstufe, die sich bilden soll, wenn man eine Chloridlösung längere Zeit auf einen Ueberschuss von rothem Oxyd in der Kälte einwirken lässt.

Kocht man das *gelbe* Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, so verwandelt sich das erstere in schwarzes krystallinisches HgCl + 2Hg, aber zugleich auch in eine unbedeutende Menge von einer schwarzgelben, nicht genauer untersuchten Verbindung. Setzt man das Kochen längere Zeit fort, so entsteht ausser den schwarzen Product eine andere schön gelbe Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel HgCl + 3Hg entspricht. Behandelt man dagegen das gelbe Oxyd kalt mit der Chloridlösung, so bekommt man zuletzt eine Verbindung für welche Roucher die Formel HgCl + 6Hg aufstellt, und setzt man diese Behandlung mehrere Wochen lang fort, so erhält man eine noch Chlor-reichere Verbindung, für welche jedoch Roucher keine Zusammensetzungsformel vorgeschlagen hat.

Durch Kochen des *rothen* Quecksilberoxyds mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in *Alkohol* verändert sich das erstere höchst langsam in das schwarze krystallinische $HgCl + 2\dot{Hg}$, und ausserdem scheint dabei eine bedeutende Portion von der hell gelben krystallinischen Verbindung $= 2HgCl + \dot{Hg}$ gebildet zu werden. In der Kälte und unter Einwirkung von überschüssigem Chlorid wird, wiewohl langsam $HgCl + 2\dot{Hg}$ und ausserdem ein wenig von dem gelben $HgCl + 3\dot{Hg}$ gebildet.

Geschieht die Behandlung mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol mit dem *gelben* Quecksilberoxyd, so bildet sich in der Wärme ebenfalls $HgCl + 2\dot{Hg}$, zugleich aber auch ein leichtes gelbes Pulver, und in der Kälte wird so viel von dem Chlorid aufgenommen, dass die gebildete Verbindung $= 2HgCl + \dot{Hg}$ ist.

Nach der Beschreibung ist es schwierig zu beurtheilen, wie es sich in der That mit allen den hier aufgeführten Oxychloriden verhält, weshalb man, ohne die Existenz derselben leugnen zu wollen, um so viel mehr wünschen muss, dass die hierher gehörigen Verbindungen einer genaueren Prüfung unterworfen werden.

Jodquecksilber. Dublanc [1]) bereitet Quecksilberjodid auf die Weise, dass er 100 Grammen Quecksilber mit 1 Kilogramm Alkohol übergiesst und dann allmälig 124 Grammen trocknes und zerriebenes Jod zusetzt, und zwar in Portionen von 10 Grammen, worauf man dann jedes Mal so lange umschüttelt, bis der Alkohol farblos geworden ist, was jedes Mal stattfindet, bis die letzten

---

1) Journ. de Pharm. XV, 164.

4 Grammen Jod hinzukommen. Der also am Ende gefärbte Alkohol wird abgegossen, und das gebildete Product, das Quecksilberjodid, mit ein wenig Alkohol abgewaschen. — Will man dann aus diesem Jodid ein Jodür bereiten, so reibt man davon 224 Theile mit 100 Theilen Quecksilber in einem Mörser zusammen, wobei sich dann während des Reibens das Jodür allmälig bildet, welches man zuletzt durch Waschen mit Alkohol von Jodid befreit.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Die Verbindungen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul sind sowohl von Gerhardt[1]) als auch von Marignac[2]) zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht worden. Wird das Quecksilber warm in einer Salpetersäure aufgelöst, welche mit der 2 bis 3fachen Volumenmenge Wasser verdünnt worden ist, so schiessen daraus beim Erkalten rhomboidale Tafeln an, welche dem monoklinometrischen Systeme angehören. Diese Krystalle, welche ein wasserhaltiges neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul sind $= \dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{H}$, verlieren beim Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume das Krystallwasser. — Zuweilen setzen sich aus der sauren Lösung beim Erkalten gerade rhombische Prismen ab, welche, wenn man sie längere Zeit in der sauren Flüssigkeit liegen lässt, zuletzt, wie Gerhardt gefunden hat, in das neutrale Salz übergehen. Dieses Salz ist von Gerhardt und von Marignac analysirt worden, aber mit ungleichen Resultaten, und in Folge dessen ist es auch von beiden Chemikern mit verschiedenen Formeln repräsentirt worden. Nach den Untersuchungen beider Chemiker ist es ein ba-

1) Revue scientif. XXXIV, 225.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 315.

sisches Salz, aber Marignac stellt dafür die Formel $3\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + \dot{Hg}\dot{H}$ auf, indem er darin 82,48 Proc. Quecksilberoxydul, 4,49, 4,27 und 4,41 Proc. Stickstoff und 1,33 1,26 und 1,07 Procent Wasser fand (die Rechnung gibt 82,95 Proc. Quecksilberoxydul, 4,10 Proc. Stickstoff und 0,9 Procent Wasser während Gerhardt dafür die Formel $2\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + \dot{Hg}\dot{H}$ gibt, indem er darin 79,0 — 79,2 Proc. Quecksilber = 82,2 und 82,5 Proc. Quecksilberoxydul und 1,9 Pr. Wasser fand (die Rechnung verlangt 80,9 Proc. Quecksilber = 84,2 Proc. Quecksilberoxydul und 1,3 Pr. Wasser). Man sieht also, dass Gerhardts Analyse besser mit Marignac's Formel übereinstimmt, als mit seiner eigenen. — Ein anderes basisches Salz wird nach Marignac erhalten, wenn man eine Lösung oder die Mutterlauge von den vorhergehenden Salzen mehrere Stunden lang mit überschüssigem Quecksilber kocht, worauf es sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten in sehr glänzenden, farblosen prismatischen Krystallen absetzt, welche dem triklinometrischen System angehören, und deren Zusammensetzung der Formel $3\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{Hg}\dot{H}$, indem er darin 85,15 Procent Quecksilberoxydul, 3,48 Procent Stickstoff und 1,74 Procent Wasser fand, während die Rechnung 85,24 Proc. Quecksilberoxydul, 3,44 Pr. Stickstoff und 1,48 Procent Wasser verlangt. Dieses Salz verliert im luftleeren Raume kein Wasser. Gerhardt bereitet dieses Salz auf die Weise, dass er ein der vorhergehenden Salze mit kaltem Wasser behandelt, wobei es sich als ein weisses etwas gelbliches Pulver abscheidet, und er bemerkt, dass man es deutlich krystallisirt bekomme, wenn man die Lösung des neutralen zum Kochen erhitzt, worauf es

nach dem Erkalten daraus anschiesst, oder es ist dann gelb gefärbt. Gerhardt stellt dafür die Formel $\dot{Hg}^2\ddot{N} + 2\dot{H}$ auf, indem er darin 81,9—82,0 Pr. Quecksilber = 85,2—85,3 Pr. Quecksilberoxydul, und 2,0—2,2 Proc. Wasser fand, während die Rechnung 83,5 Quecksilber = 86,85 Quecksilberoxydul und 1,9 Wasser fordert. Auch hier stimmt Gerhardt's Analyse besser mit Marignac's Formel überein.

Ein nach der Formel $\dot{Hg}\ddot{N} + \dot{Hg}\dot{H}$ zusammengeseztes Salz hat Marignac, wiewohl nicht im krystallisirten Zustande, sondern nur als schwefelgelbes Pulver dargestellt, und er gibt an, dass es sich abscheidet, wenn man auf ein Mal viel Wasser zu einer concentrirten Lösung des neutralen Salzes setzt. Er fand darin 86,76 Proc. Quecksilberoxydul, 3,03 Procent Stickstoff und 2,06 Proc. Wasser, während die Rechnung 86,85 Proc. $\dot{Hg}$, 2,92 Proc. N und 1,88 Proc. $\dot{H}$ verlangt. Durch kaltes Wasser wird dieses Salz fast nicht verändert, aber durch ein anhaltendes fortgesetztes Waschen damit färbt es sich doch allmälig grau, in Folge der Abscheidung von metallischem Quecksilber. Gerhardt berührt zuletzt das gelbe Salz, welches sich bildet, wenn man das neutrale Quecksilberoxydulsalz in einer etwas zu hohen Temperatur eintrocknet, welches Broocks als basisches salpetersaures Quecksilberoxydoxydul und Lefort als salpetrigsaures Quecksilberoxydul betrachtet haben, und welches nun nach Gerhardt salpetersaures Quecksilberoxydoxydul ist. Gerhardt hat ferner Baudrimont's Angabe mit Versuchen geprüft, nach welcher sich salpetrige Säure mit Quecksilber so vereinigen soll, dass daraus ein salpetrigsaures Salz hervorgeht, aber er fand, dass das me-

tallische Quecksilber in der Kälte davon nicht angegriffen wird.

Gerhardt hat auch die Fällungen geprüft, welche beim Vermischen von ᵃphosphorsaurem (ᶜphosphorsauren) Natron unter ungleichen Umständen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd gebildet werden. Tropft man das Natronsalz in die Lösung des Oxydulsalzes, aber so, dass dieses Oxydulsalz im Ueberschuss bleibt, so erhält man einen krystallinischen, weissen oder schwach gelblichen Niederschlag, der sich unter einem Mikroscope aus prismatischen Tafeln bestehend zeigt, welcher durch Wasser nicht zersetzt wird und welcher nach der Formel $\dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}g^3\ddot{\ddot{P}} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden wurde. Setzt man dagegen das salpetersaure Quecksilberoxydulsalz zu einem Ueberschuss von ᵃphosphorsaurem Natron, so ist der Niederschlag nicht krystallinisch, und er ist dann nach dem Trocknen bei + 140° der Formel $\dot{H}g^3\ddot{\ddot{P}}$ entsprechend zusammengesetzt. In gleicher Weise bildet sich $\dot{H}g^3\ddot{\ddot{P}}$, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd zu einem Ueberschuss von ᵃphosporsaurem Natron setzt, während bei einem umgekehrten Verfahren ein Doppelsalz von salpetersaurem und ᵃphosphorsaurem Quecksilberoxyd gebildet zu werden scheint.

Amide des Quecksilbers.

Schötter [1]) hat einige neue Ansichten vorgelegt, wie man die Quecksilber-Verbindungen betrachten soll, in welchem man Amid als Bestandtheil annimmt, und er stellt in Folge dessen für die dahin gehörenden Verbindungen eine neue Nomenklatur auf. Nach seiner Ansicht sollen nämlich alle diese Queck-

1) Wiener Acad. Berichte. 1849, Jan. S. 4.

silber-Verbindungen in zwei Reihen aufgestellt werden können, in welchen die einzelnen Glieder theils als Multipla von Quecksilberoxydul oder Quecksilberchlorür und theils als Multipla von Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid anzusehen seyn würden, worin aber eine gewisse Anzahl von Sauerstoff-Atomen oder Chlor-Äquivalenten auf eine solche Weise durch Amid ersetzt sind, dass die Summe der Äquivalente von dem Oxyd, dem Sauerstoff u. s. w. mit der Anzahl von Äquivalenten des Quecksilbers gleich gross seyn würde.

Platincyanür-Verbindungen.

In einer Abhandlung über die einfachen Platincyanür-Verbindungen gibt Quadrat [1]) an, dass die Salze, welche früher von ihm [2]) als nach der allgemeinen Formel $+r^6Pt^5Cy^{11}$ zusammengesetzt bezeichnet worden wären, wirklich existiren, und dass seine Vermuthung, nach welcher der damals von ihm gefundene höhere Gehalt an der elektropositiven Cyanverbindung durch Einmischung einer Rhodanverbindung [3]) veranlasst worden seyn könne, bei einer genaueren Untersuchung nicht begründet gefunden worden sey.

Das Salz $K^6Pt^5Cy^{11}$ schiesst leicht aus einer Mutterlauge an, welche einen Ueberschuss von Cyankalium enthält, und wird durch wiederholte Umkrystallisirungen rein erhalten. Kocht man aber die Lösung davon, so erhält man ein Salz, welche für jede Umkrystallisirung reicher an Platin ist und sich also darin immer mehr der Formel $PtCy + KCy$ nähert. Qua-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 300. (Wiener Acad. Berichte 1849, Jun. S. 10.

2) Jahresb. XXVII, 147.

3) Jahresbericht XXIX, 96.

drat hegt ausserdem die Ansicht, dass nicht bloss Salze existiren, welche nach den beiden allgemeinen Formeln $r^6Pt^5Cy^{11}$ und $rPtCy^2$ zusammengesetzt sind, sondern dass es auch nach anderen Verhältnissen zusammengesetzte Platindoppelcyanüre gibt.

Ausser dem schon früher bekannten *Kaliumsalze*, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei + 280° der Formel KCy + PtCy entspricht, hat er auch noch mehrere andere Doppelcyanüre dargestellt und analysirt.

Das *Natriumsalz* wird erhalten, wenn man das Kupfersalz mit kohlensaurem Natron zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, wobei es in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen anschiesst, welche den hemiprismatischen System angehören. Es löst sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol, und die Lösung gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen hochrothen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei + 280° der Formel NaCy + PtCy entspricht.

Das *Calciumsalz* wird gebildet, wenn man das Kupfersalz durch Kochen mit kaustischem Kalk zersetzt, aus der abfiltrirten Flüssigkeit den überschüssigen Kalk durch eingeleitete Kohlensäure abscheidet und die wieder filtrirte Lösung verdunstet, wobei es dann beim Erkalten in dünnen, hemiprismatischen Nadeln anschiesst. Dieses Salz zeigt denselben Trichroismus, wie das Barytsalz, nämlich von Citronengelb und Zeisiggrün im durchfallenden Lichte und von diamantglänzendem Blau im auffallenden Lichte. Die in Wasser löslichen Krystalle werden zuerst rothbraun und darauf bei + 100° blau, aber bei + 180° gelb. Bei 180° verliert das Salz 20,38 Proc. Wasser und dann ist es CaCy + PtCy. Versetzt man eine

Lösung dieses Salzes mit überschüssigem Chlorcalcium so schiesst beim Verdunsten ein klares glänzendes Salz in sechsseitigen Prismen an, welche in gewissen Richtungen grüngelb und in anderen hellblau erscheinen, und welche ein Doppelsalz von Chlorcalcium und Calcium-Platincyanür sind.

Das *Bariumsalz* wird auf ähnliche Weise dargestellt wie das Calciumsalz. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen, die dem hemiprismatischen System angehören. Es ist durchsichtig und tief citronengelb, aber veilchenblau auf den Flächen des Prisma's und gelbgrau in der Richtung der Achsen der Krystalle. Bei + 140° werden die Krystalle zuerst orangefarbig mit einem Stich in Braun, darauf wird es grün und zuletzt weiss. Es enthält 15,3 Proc. Wasser und seine Zusammensetzung entspricht nach dem Trocknen bei + 184° der Formel BaCy + PtCy.

Das *Magnesiumsalz*, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei + 280° der Formel MgCy + PtCy entspricht, wird auf ähnliche Weise dargestellt, welche schon früher für die Bereitung von $Mg^6Pt^5Cy^{11}$ angegeben worden ist, aber mit der Abänderung, dass man starken Alkohol, anstatt Aether-Alkohol, anwendet. Dabei wurden zuweilen ungleich gefärbte Krystalle erhalten, indem, wenn die Lösung im Alkohol concentrirt war, im Anfange ungefärbte durchsichtige Nadeln anschossen, welche beim Verdunsten des Alkohols zuerst schwefelgelb und dann fleischroth wurden. Bei dem Verdunsten scheidet sich eine geringe Menge von einem braunen Körper ab. Es krystallisirt in derselben Form, wie das Salz $Mg^6Pt^5Cy^{11}$, und es wird beim Erhitzen zuerst schwefelgelb und darauf braun. — Wasserstoff-Platincyanür ist ein scharfes Reagens auf Ammoniak und es wird durch

dieses gelb gefärbt. Leitet man trocknes Ammoniakgas über trocknes Wasserstoff-Platincyanür bei + 100° in der Art, dass das letztere im Ueberschuss vorhanden bleibt, so färbt es sich gelb, aber es wird weiss, wenn darauf ein Ueberschuss von Ammoniak hinzukommt. In der Luft wird die weisse Verbindung unter Verlust von Ammoniak wieder gelb. Zersetzt man Kalium-Platincyanür mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd, und setzt man dann Alkohol hinzu, so scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols farbloses Ammonium-Platincyanür in prismatischen Krystallen ab, die jedoch in der Luft bald gelb werden.

Das *Kupfersalz*, nach dem Trocknen bei + 120° = CuCy + PtCy, schlägt sich hellgrün gefärbt nieder, wenn man das Kaliumsalz zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd setzt. Es löst sich in Ammoniak und aus der Lösung schiessen, wenn das Kupfersalz frisch bereitet worden war, beim freiwilligen Verdunsten grosse lasurblaue Krystalle an, während dagegen kornblaue Nadeln erhalten werden, wenn das Kupfersalz getrocknet zur Lösung angewandt wurde. Die ersteren Krystalle enthalten mehr Ammoniak, als die letzteren Nadeln.

Zuletzt führt Quadrat an, dass er ein neues Salz durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von KCy + PtCy bekommen habe, und er vermuthet, dass es Kalium-Platincyanid sey.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali. Haidinger[1]) hat eine Abhandlung über den Pleochronismus des oxalsauren Chromoxyd-Kali's mitgetheilt.

Chlorantimon. Larocque[2]) gibt an, dass ein von Arsenik völlig

1) Poggend. Ann. LXXVI, 107.
2) Journ. de Pharm. XV, 161.

freies Chlorantimon bereitet werden könne, wenn man Arsenik-haltiges Schwefelantimon in Salzsäure auflöst, die Lösung destillirend verdunstet, und bei dieser Destillation den Umstand berücksichtigt, dass man das zuerst Uebergehende für sich auffängt, indem darin alles Arsenik enthalten ist, welches sich in der Vorlage als Schwefelarsenik ansammelt, während das Antimonsuperchlorür, $SbCl^5$ welches nachher überdestillirt, und welches völlig frei von Arsenik ist, der in einer besondern Vorlage aufgefangen wird.

Einwirkung von $\dot{N}a\ddot{S}$ auf $Sb\,Cl^5$.

Strohl[1]) hat die Bemerkung gemacht, dass wenn man Antimonsuperchlorür mit dithionigsaurem Natron in einem geringen Ueberschuss unter Mitwirkung von Wasser zersetzt, sie in der Kälte langsam auf einander einwirken, aber dagegen sehr rasch beim Kochen, indem sich ein karmoisinrothes, sammetähnliches Pulver absetzt, welches dem Kermes ähnlich aussieht, und welches sich weder in der Luft noch im Sonnenlichte verändert. Es soll auch in seinem Verhalten beim Erhitzen dem Kermes ähnlich seyn, indem es dabei eine dunklere Farbe annimmt und am Ende zu einer schwarzen Masse schmilzt.

Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, wobei nur ein wenig Schwefel zurückbleibt. Strohl erklärt die Bildung auf folgende Weise:

$$2SbCl^5 + 3\dot{N}a\ddot{S} + 6\dot{H} = SbS^5 + \ddot{S}b + 3\dot{N}a\ddot{\ddot{S}} + 6HCl,$$

und er gibt zur Bereitung desselben folgende Proportionen an: 60 Theile krystallisirtes dithionigsaures Natron, 60 Theile aufgelöstes Antimonsuperchlorür und 500 Theile destillirtes Wasser. Das so bereitete Präparat nennt er Antimon-Zinnober. Ohne

1) Journ. de Pharm. XVI, 11.

die von Strohl angegebene Zusammensetzung weder anerkennen noch bestreiten zu wollen, so scheint doch seine Erklärung der Bildung nicht völlig richtig zu seyn, indem Pettenkofer[1]), welcher das hier angeführte Reactions-Verhalten schon früher bemerkt zu haben angiebt, gefunden hat, dass sich bei der Einwirkung des dithionigsauren Natrons auch Antimonsuperchlorür reichlich schweflige Säure entwickelt. Man kann ferner die Angabe auch noch in so fern in Zweifel ziehen, dass das Präparat dieselbe Zusammensetzung haben soll, wie Kermes, während Pettenkofer angiebt, dass darin eine bedeutende Menge von Chlorantimon enthalten sey.

Chemische Analyse.

Reynoso[2]) hat die Beobachtung gemacht, dass oxalsaurer Kalk die Bildung von oxalsaurem Kupferoxyd veranlasst, wenn ein lösliches Kupfersalz vorhanden ist, und dass sich selbst schon gefällter oxalsaurer Kalk wieder auflöst, auch wenn andere lösliche Salze vorhanden sind, wenn man ihn mit einer hinreichenden Menge von Kupferchlorid behandelt, wiewohl sich oxalsaures Kupferoxyd daraus niederschlägt, wenn man die Lösung längere Zeit ruhig stehen lässt oder kocht. Dagegen löst sich oxalsaures Kupferoxyd nicht auf, wenn man es mit einer Lösung von Kupferchlorid behandelt. Kocht man den oxalsauren Kalk mit einem gelösten Salz von Silberoxyd, Bleioxyd, Kadmiumoxyd, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Strontian oder Baryt, so tritt eine doppelte Zersetzung ein, indem sich ein lösliches Kalksalz bildet, während ein unlösliches Salz der Oxalsäure mit einer der anderen Base entsteht.

1) Pharmac. Centralblatt, 1849, 714.
2) Compt. rend. XXIX, 527.

Wöhler [1]) hat gefunden, dass man bei der Anwendung von Liebig's [2]) Methode zur Scheidung von Nickel und Kobalt auch salpetersaures Quecksilberoxydul anstatt Quecksilberoxyd anwenden kann. Zu diesem Endzweck neutralisirt man die Flüssigkeit, woraus das Nickel mit Quecksilberoxyd ausgefällt worden ist und welche das Kobalt in Gestalt von Kalium-Kobaltcyanid enthält, mit Salpetersäure und setzt nun eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu. Dadurch schlägt sich alles Kobalt in Gestalt eines weissen schweren Niederschlags nieder, welcher Quecksilber-Kobaltcyanid ist, und welcher sich leicht abfiltriren und auswaschen lässt. Nach dem Glühen beim Zutritt der Luft lässt er schwarzes Kobaltoxyd zurück. Scheidung von Kobalt und Nickel.

H. Rose [3]) hat Vorschriften zur quantitativen Bestimmung des Antimons mitgetheilt. Nachdem er bemerkt hat, dass das Antimon, sey es als Oxyd oder als Säure in einer Lösung vorhanden, am besten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt werde, und dass das gefällte Schwefelantimon stets auf seinen Gehalt an Antimon bestimmt werden müssen; entweder dadurch, dass man es in Wasserstoffgas reducirt, wobei der Schwefel weggeht und das Antimon zurückbleibt, oder dass man es mit Königswasser behandelt, um den Schwefel in Schwefelsäure zu oxydiren, welche darauf durch Ausfällen als schwefelsaurer Baryt bestimmt wird, fügt er hinzu, dass es nach dem Wägen auch auf die Weise untersucht werden könne, dass man es sogleich mit starker Bestimmung des Antimons.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 256.
2) Jahresbericht XXIX, 178.
3) Poggend. Ann. LXXVII, 110.

Chlorwasserstoffsäure in der Wärme behandelt, wodurch soviel Schwefelwasserstoff entwickelt wird, als der Formel SbS^5 entspricht, der überschüssige Schwefel aber ungelöst zurückbleibt.

Antimonoxyd. Rose hat ferner angegeben, wie Antimonoxyd auf dieselbe Weise, wie arsenige Säure, quantitativ bestimmt werden kann, nämlich dadurch, dass man eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumgoldchlorid hinzusetzt. Dabei muss nur von Anfang an viele Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt werden, damit die gebildete und, namentlich nach dem Niederfallen in Salzsäure sehr schwerlösliche Antimonsäure nicht niederfallen und sich dem niederschlagenden metallischen Golde einmischen kann. Es ist jedoch immer am besten, nachher das gefällte Gold mit ein wenig Salpeter und kohlensaurem Natron zu schmelzen und darauf das geschmolzene Goldkorn zu wägen.

Scheidung des Antimons von Zinn. Der im Jahresberichte XXVIII, 178, mitgetheilten Scheidungsmethode des Antimons von Zinn hat Rose noch die Bemerkung hinzugefügt, dass man, indem das antimonsaure Natron in Wasser nicht unlöslich ist, die Lösung mit $\frac{1}{3}$ ihres Volums Alkohol von 0,833 spec. Gewicht vermischen möge, weil es sich dann besser abscheidet, während das zinnsaure Natron aufgelöst bleibt. Der Niederschlag von antimonsaurem Natron wird zuerst etwas mit einem in gleicher Art verdünnten Alkohol und darauf mit einem stärkeren Alkohol, welcher aus 3 Volumtheilen Alkohol von 0,83 und 1 Volum Wasser gemischt ist und dem man ein wenig kohlensaures Natron zugesetzt hat, gewaschen.

Scheidung des Antimons von Zinn und Arsenik. Von Zinn und Arsenik wird das Antimon dadurch getrennt, dass man, nachdem sie alle mit starker Salpetersäure oxydirt worden sind, sie mit 8 Mal so

viel Natronhydrat, als die Oxyde wiegen, in einem Silbertiegel schmilzt, die Masse dann mit Wasser behandelt und Spiritus zusetzt, wie vorhin angegeben worden ist, um das antimonsaure Natron gehörig abzuscheiden. Die Lösung enthält dann alles Arsenik und Zinn in Gestalt von arseniksaurem und zinnsaurem Natron. Sie wird mit Salzsäure versetzt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, wodurch sie als Schwefelmetalle ausgefällt werden. Diese Schwefelmetalle sammelt man auf einem gewogenen Filtrum und behandelt sie im Glühen mit Schwefelwasserstoff, wobei sich dann Schwefelarsenik sublimirt und Schwefelzinn zurückbleibt. Das Schwefelzinn wird nun zu Oxyd geröstet, und das Schwefelarsenik, durch Salzsäure und chlorsaures Kali in Arseniksäure verwandelt, die man dann in Gestalt von arseniksaurer Ammoniak-Talkerde ausfällt, nach deren Gewicht die Quantität von Arsenik berechnet wird, während man die Quantität des Zinns nach dem erhaltenen Zinnoxyd bestimmt. Ueber die Scheidung des Arseniks von Antimon hat Rose an einem andern Orte [1]) eine ausführliche Abhandlung mitgetheilt.

Gleichwie das Goldchlorid zur quantitativen Bestimmung der in einer Lösung vorhandenen Quantität von Antimonoxyd angewandt werden kann, so ist es auch anwendbar, um dieses Oxyd von Antimonsäure zu trennen; aber da die Antimonsäure mit dem Antimonoxyd eine in Chlorwasserstoffsäure fast unlösliche Verbindung bildet, welche früher als ein selbstständiger Oxydationsgrad von Antimon $= \overset{::}{\overline{Sb}}$ oder $2\overset{::}{\overline{Sb}} = \overset{\therefore}{\overline{Sb}} + \overset{:\cdot:}{\overline{Sb}}$ betrachtet wurde, so ist

Trennung des Antimonoxyds von Antimonsäure.

---

1) Poggend. Ann. XXVI, 553.

Rose der Ansicht, dass diese Methode nur selten angewandt werden könne, weshalb er Folgendes darüber angibt:

Da der schwarze Niederschlag von Antimonoxyd-Silberoxyd, welcher erhalten wird, wenn man eine Lösung von Antimonoxyd in Kali mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, im kaustischen Ammoniak unlöslich ist, während der Niederschlag, welcher auf dieselbe Weise in antimonsaurem Kali dadurch gebildet wird, sich in Ammoniak auflöst, selbst wenn derselbe freies Silberoxyd eingemengt enthält, so schreibt er vor, dass man das Ganze vom Antimonoxyd und Antimonsäure mit Kalihydrat eine kurze Zeitlang [1]) zusammenschmilzt, die Masse in Wasser löst und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak versetzt, wodurch dann unlösliches Antimonoxyd-Silberoxyd abgeschieden wird. — Beiläufig bemerkt Rose, dass Antimonoxyd aus seiner Lösung allmälig vollkommen durch Oxalsäure ausgefällt wird, während die Antimonsäure erst nach längerer Zeit einen geringen Niederschlag damit bildet. — Diese Fällungen werden durch Weinsäure verhindert. — Auch wird metallisches Gold niedergeschlagen, wenn man eine Lösung von Antimonoxyd in Kali mit einer Lösung von Goldchlorid niederschlägt, was dagegen nicht stattfindet, wenn man dieses zu einer Lösung von antimonsaurem Kali setzt, sofern nämlich kein organischer Körper zugleich vorhanden ist.

Bestimmung des Chroms. Bekanntlich wird ein Eisenoxydulsalz durch Einwirkung von Chromsäure in Eisenoxydsalz verwandelt, indem die Chromsäure dabei zu Chromoxyd re-

1) Durch längeres Schmelzen mit dem Kalihydrat wird alles Antimonoxyd in Antimonsäure verwandelt.

ducirt wird und zwar nach folgender Gleichung: $6\dot{\text{Fe}} + 2\dddot{\text{Cr}} = 3\overline{\dddot{\text{Fe}}} + \overline{\dddot{\text{Cr}}}$. Hierauf gründet nun Schwarz[1]) eine quantitative Bestimmungsmethode des Chroms in einem vorliegenden Körper. Er schmilzt den Chrom-haltigen Körper, z. B. Chromeisen mit einem Gemisch von Kalihydrat und chlorsaurem Kali, zieht die Masse mit Wasser aus und übersättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Diese Flüssigkeit wird dann mit einem Ueberschuss von der Lösung eines Eisenoxydulsalzes, worin der Eisengehalt bekannt ist, versetzt, und nach Marguerittes[2]) Titrirungsmethode mit übermangansaurem Kali geprüft, wie viel Eisenoxydul noch in der Lösung übrig geblieben ist, welches durch die Chromsäure nicht in Eisenoxyd verwandelt wurde. Es ist dann bekannt, wie viel Eisenoxydulsalz ursprünglich zugesetzt worden war, und folglich auch wie viel Eisenoxyd davon gebildet werden kann, und da man dann durch Margueritte's Probe erfährt, wie viel Eisenoxydul in der Lösung als solches noch übrig ist, so kann man nach der vorhin aufgeführten Gleichung leicht berechnen, wie viel Chromsäure zur Oxydation des übrigen Theils von Eisenoxydul zu Eisenoxyd verbraucht worden ist.

Bestimmung des Arseniks.

Eben so, wie für das Antimon angeführt wurde, hat Rose[3]) auch die Methode genauer erforscht, um Arsenik unter verschiedenen Umständen quantitativ zu bestimmen. Gestützt auf die von Levol und zuletzt von Ullgren[4]) vorgeschlagene Methode hält

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 209.
2) Jahresbericht XXVII, 215.
3) Poggend. Ann. LXXVI, 534.
4) Jahresbericht XXVIII, 175

er es am besten, das Arsenik dadurch zu bestimmen, dass man es zunächst in Arseniksäure verwandelt, und dass man diese dann in Gestalt von wasserhaltiger arseniksaurer Ammoniak-Talkerde = $\dot{M}g^2\dot{N}H^4\ddot{\bar{A}}s + 12\dot{H}$ ausfällt, welche entweder nach dem Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure als solche gewogen werden kann, oder auch nach dem Trocknen bei + 100°, wo sie einen Theil des Wassers verliert und in $\dot{M}g\dot{N}H^4\ddot{\bar{A}}s + \dot{H}$ übergeht. Ausserdem räth er an, dass man eine Lösung, welche gleichzeitig Arsenik und Salzsäure enthält, niemals bis zur Trockne verdunsten, selbst nicht einmal aufkochen dürfe, weil sonst ein geringer Theil von Chlorarsenik daraus weggehe. Ist jedoch nur Arseniksäure oder diese Säure und Salpetersäure zusammen in einer Lösung vorhanden, so bestimmt man sie am besten dadurch, dass man ein bestimmtes Gewicht Bleioxyd zusetzt, das Gemisch zur Trockne verdunstet und glüht. — In einer Lösung, welche arsenige Säure enthält, kann diese dadurch bestimmt werden, dass man Natrium- oder Ammoniumgoldchlorid zusetzt, wodurch die arsenige Säure in Arseniksäure verwandelt wird, während metallisches Gold niederfällt, aus dessen Gewicht man den vorhandenen Arsenikgehalt berechnet. Die Lösung muss dabei mit Salzsäure sehr sauer gemacht werden, auch muss man sie mehrere Tage lang stehen lassen oder gelinde erwärmen, aber es muss dabei sowohl salpetrige Säure als auch Salpetersäure natürlicherweise sehr sorgfältig vermieden werden. — **Berthier's** Methode, nach welcher die Arseniksäure dadurch bestimmt wird, dass man eine gewisse Quantität Eisen-

oxyd zusetzt und dann mit Ammoniak fällt, giebt nach Rose kein sicheres Resultat.

Ungeachtet die Arseniksäure aus ihren Verbindungen mit Metalloxyden und Erden und selbst aus arseniksaurer Kalkerde dadurch ausgezogen werden kann, dass man dieselben mit einem Gemenge von 1 Theil kohlensaurem Kali und 1 Theil kohlensaurem Natron zusammenschmilzt, so glaubt Rose doch, dass diese Methode nur da quantitativ ausführbar wäre, wo kleine Quantitäten von einer solchen Verbindung zu behandeln sind, weil die Operation nur in einem Porcellantiegel ausgeführt werden kann, wo dann Kieselsäure und Thonerde aus dem Tiegel aufgenommen werden, indem sich die Arseniksäure in einem Platintiegel leicht durch die reducirenden Gase der Lampenflamme reducirt und das reducirte Arsenik sich mit dem Platin legirt. Was die Zersetzung der arseniksauren Salze durch Schwefelsäure und Zusatz von Alkohol anbetrifft, so gab dieses Verfahren nur dann ein gutes Resultat, wenn die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Talkerde bestimmt wurde. Aber dagegen hat Rose mit Salpetersäure und mit metallischem Quecksilber eine sehr gute Methode gefunden, um die Arseniksäure zu bestimmen, wo sie mit den meisten Basen verbunden vorkommt, über welche Methode ich jedoch, da sie mit der Bestimmung von Phosphorsäure übereinkommt, im Folgenden berichten werde.

Trennung des Arseniks von Zinn.

Ausser der bereits S. 136, angeführten Methode zur Trennung des Antimons vom Zinn, giebt Rose an, dass wenn man eine Legierung von nur Antimon und Zinn zu bestimmen hat, ein anderes Verfahren dazu angewandt werden kann, welches darin besteht, dass man die Legierung mit Salpetersäure oxydirt,

und die trockne Masse mit gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Cyankalium zusammenschmilzt, wodurch das Arsenik reducirt und verflüchtigt wird, während das Zinn als Oxyd oder als Metall theils ungelöst und theils gelöst wird, so dass es dann auf gewöhnlichen Wegen bestimmt werden kann.

Kommt Arseniksäure und arsenige Säure zusammen vor, so kann man zu ihrer Bestimmung sowohl die Methode anwenden, nach welcher man die erstere als arseniksaure Talkerde ausfällt, indem dabei die arsenige Säure nicht mit niederfällt, als auch das Verfahren mit Goldchlorid, indem vorhandene arsenige Säure daraus metallisches Gold abscheidet.

Bestimmung des Arseniks durch schweflige Säure.

Kobell [1]) schlägt vor, zur Bestimmung des Arseniks die von Wöhler bemerkte Eigenschaft der schwefligen Säure anzuwenden, dass sie nämlich die Arseniksäure zu arseniger Säure reducirt. Zu diesem Endzweck verwandelt man das Arsenik immer durch Salzsäure und chlorsaures Kali in Arseniksäure, kocht die Flüssigkeit, um alles chlorsaures Kali zu zerstören, leitet schwefligsaures Gas hinein, vermischt die saure Flüssigkeit mit Chlorbarium und sammelt den ausgefällten schwefelsauren Baryt, welcher mit saurem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen gewogen wird. Nach dem Gewicht dieses schwefelsauren Baryts wird darauf die Quantität der vorhandenen Arseniksäure oder des Arseniks berechnet. Dieses Verfahren scheint eine weitere Vervollkommnung zu bedürfen, ehe man ihr ein grösseres Vertrauen schenken kann.

Bestimmung des Arseniks in medicolegalen Fällen.

Wöhler [2]) theilt einige Bemerkungen über die

1) Journ. für pract. Chem. XLVI, 401.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 364.

Bestimmung des Arseniks bei medicolegalen Untersuchungen mit, und er hält es für die beste Methode zur Zerstörung der organischen Stoffe, dass man die organische Masse in möglichst kleinster Menge Kali auflöst und Chlorgas in die Lösung einleitet. Die Flüssigkeit wird darauf so lange einer Digestionswärme ausgesetzt, bis das überschüssige Chlor ausgetrieben worden ist, dann Schwefelwasserstoff hineingeleitet und, damit völlig gesättigt, 24 Stunden lang in einem verschlossenen Gefässe einer Temperatur von + 70° ausgesetzt, wobei sich Schwefelarsenik vollständig niederschlägt, selbst wenn das Arsenik in der Lösung als Arseniksäure vorhanden war. Das ausgefällte Schwefelarsenik enthält jedoch immer organische Stoffe eingemengt. Nach dem Auswaschen bringt man es mit dem Filtrum in einen Porcellantiegel und behandelt es darin mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme, bis alles zersetzt worden ist. Dann wird die überschüssige Salpetersäure mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Flüssigkeit völlig zur Trockne verdunstet und die trockne Masse allmälig bis zum Glühen erhitzt, wo dann der organische Körper auf Kosten des salpetersauren Natrons zerstört wird. Nach dem Erkalten wird die Masse in der Wärme mit Schwefelsäure behandelt, wodurch saures schwefelsaures Natron und Arseniksäure entstehen, deren Lösung in Wasser nun im Marsh'schen Apparate behandelt wird, worin auf bekannte Weise die Reactionen auf Arsenik erhalten werden. Wenn sich aber dabei mit dem Arsenikwasserstoff zugleich auch Antimonwasserstoffgas entwickelt, so lässt sich dieses leicht unterscheiden, sowohl durch seinen Glanz und geringere Flüchtigkeit, als auch dadurch, dass das Antimon vor dem Verflüchtigen schmilzt, was

mit dem Arsenik nicht stattfindet, und was also leicht unter einem Mikroscop erkannt werden kann. Ist dagegen ein grösserer Gehalt an Antimon vorhanden, so lässt sich dieses leicht entdecken, wenn man die mit dem salpetersaurem Natron geglühete Masse mit ein wenig Wasser behandelt, wobei antimonsaures Natron als weisses Pulver ungelöst zurückbleibt; hat aber dieses Ungelöste eine schwarze Farbe, so muss dasselbe genauer auf Kupferoxyd untersucht werden. — Da man bei solchen medicolegalen Untersuchungen oft nur geringe Quantitäten von Arsenik zu erwarten hat, so macht Wöhler zuletzt auf die Nothwendigkeit aufmerksam, dass man sich vorher auf alle Weise von der Reinheit aller zur Untersuchung angewandten Reagentien völlig überzeugen müsse, und dass man selbst das Filtrirpapier zu prüfen habe, ob es frei von Arsenik sey.

Boissenot[1]) ist der Ansicht, dass wenn man durch Chlor organische Körper in einem Gemisch, worin Arsenik enthalten ist, zerstören will, dieses Chlorgas am besten durch Behandeln von Chlorkalk mit Salzsäure zu entwickeln wäre. Allerdings glaubt er, dass man dann gewöhnliche und selbst Arsenikhaltige Salzsäure anwenden könne, weil die Arseniksäure von dem Kalk gebunden und dadurch zurückgehalten würde, inzwischen hat er doch keine Beweise dafür vorgelegt. — Im Uebrigen hat er die Zeichnung eines von ihm construirten Apparats mitgetheilt; aber da dieser Apparat nur aus einem Gefäss besteht, welches auf eine höhere Vorrichtung gestellt ist, und aus welchem die Lösung tropfenweise in einen Trichter fällt, welcher in eine Röhre ausge-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XV, 165.

zogen worden ist, die bis auf den Boden des Chlorkalk-Gefässes hinabreicht, so kann jeder praktische Chemiker sich leicht eine Vorstellung über die Zusammenstellung desselben machen.

Bestimmung der Phosphorsäure.

H. Rose[1]) hat auf eine ausführliche Weise die Methoden geprüft, welche zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure angewandt werden. Nachdem diese Säure vorher immer in die gewöhnliche oder die *c*Phosphorsäure (= °Phosphorsäure) verwandelt worden ist, so hält er es für am sichersten, sie in Gestalt von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde zu bestimmen, dadurch, dass man ein mit Ammoniak[2]) übersättigtes und mit Salmiak versetztes Talkerdesalz zu der Lösung fügt. — Was die Methode anbetrifft, nach welcher man in gewissen Fällen die Phosphorsäure dadurch bestimmt, dass man ein phosphorsaures Salz mit Ammonium-Sulfhydrat behandelt, oder dass man es mit Schwefelnatrium zusammen schmilzt, so hat er dieses durch $\overline{Fe}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ zu analysiren gesucht und dabei gefunden, dass sie wenig sichere Resultate giebt, indem sie häufig 1—3 Procent Phosphorsäure mehr ausweist, als wirklich vorhanden ist,

---

1) Poggend. Ann. LXXII, 218.

2) Wird dagegen kohlensaures Ammoniumoxyd anstatt kaustisches Ammoniak angewandt, so fällt ein Salz nieder, welches zusammengesetzt ist aus:

$5\dot{M}g$	21,35	21,50
$2NH^3$	7,07	7,08
$7\ddot{C}$	30,15	32,08
$21\dot{H}$	41,43	39,36,

und für welches Rose die folgende, wie er selbst sagt, complicirte Formel $5\dot{M}g\ddot{C} + 2NH^3\ddot{C} + 21\dot{H}$ giebt.

und dieses rührt davon her, dass sich das Schwefeleisen während des Waschens leicht oxydirt.

Berthier's Verfahren, nach welchem man zu einer Lösung von Phosphorsäure ein bestimmtes Gewicht Eisenoxyd setzt, nachdem man es in Salpetersäure aufgelöst hat, und nun mit Ammoniak ausfällt, giebt kein sicheres Resultat, weil sich das Eisensalz so leicht löst und während des Waschens ein Verlust daran stattfindet, während diese Methode, so wie sie von Kobell dahin verändert worden ist, dass man die Fällung mit kohlensaurem Baryt anstatt mit Ammoniak ausführt, und das Gewicht des eingemengten Baryts besonders bestimmt, gute Resultate giebt. — Wird die Phosphorsäure aus der Lösung von phosphorsaurer Talkerde in Säure mit kohlensaurem Baryt ausgefällt, der Niederschlag in Säure aufgelöst und der Baryt durch Schwefelsäure daraus niedergeschlagen, so erhält man nachher mit einem Talkerdesalz und Ammoniak die vorhandene Phosphorsäure ziemlich genau bestimmt.

Rose hat auch untersucht, in welchen Fällen sich die Phosphorsäure mit Sicherheit durch Behandlung eines phosphorsauren Salzes mit kohlensaurem Alkali bestimmen lässt. Phosphorsaurer Kalk wird in verschiedenen Graden zersetzt, selbst wenn man ihn mit kohlensaurem Kali-Natron zusammenschmilzt, und die Zersetzung findet nur sehr unbedeutend statt, wenn das Kalksalz vorher geglüht worden war. Behandelt man es aber in der Kälte im aufgelösten Zustande mit kohlensaurem Alkali, so findet die Zersetzung vollständiger statt, wiewohl keineswegs vollständig. Auf dieselbe Weise verhält sich phosphorsaure Strontianerde, wogegen phosphorsaure Baryterde ziemlich vollständig zersetzt wird, wenn man sie mit kohlen-

saurem Natron zusammenschmilzt. Phosphorsaure Talkerde wird durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron vollständig zersetzt, so wie auch die phosphorsauren Salze von Zinkoxyd, Manganoxydul, Kupferoxyd (welches auch während des Schmelzens theilweise zu Oxydul reducirt wird) und Eisenoxyd. Phosphorsaures Uranoxyd wird am besten durch Schmelzen mit der dreifachen Gewichtsmenge kohlensauren Natrons, dem man auch das dreifache Gewicht Cyankalium zugesetzt hat, zersetzt, indem das Cyankalium dabei auf das Uranoxyd reducirend wirkt, so dass dasselbe in Uranoxydul übergeht.

Chromsäure und Phosphorsäure können zwar wohl dadurch geschieden werden, dass man die letztere in Gestalt von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde ausfällt, und dann die Chromsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul niederschlägt, worauf der Niederschlag nach dem Glühen das Gewicht des Chromoxyds giebt, aber Rose giebt doch der Methode den Vorzug, nach welcher man sie mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Cyankalium zusammen schmilzt und das gebildete phosphorsaure Alkali mit Wasser auszieht, während Chromoxyd zurückbleibt, welches jedoch von dem Alkali befreit werden muss, welches ihm anhängt.

Was die Scheidungsmethode der Phosphorsäure aus ihren Salzen anbetrifft, nach welcher man sie mit Schwefelsäure und Alkohol behandelt, so hat sie Rose bei den phosphorsauren Salzen von Talkerde, Natron, Thonerde und Eisenoxyd angewandt, aber er fand, dass sie wenig zuverlässig ist, und in Betreff des Thonerdesalzes dass, als er, wie Rammelsberg vorgeschlagen hat, schwefelsaures Kali zu dem mit Schwefelsäure behandelten Thonerdesalze setzte, um

denn mit Alkohol Alaun daraus auszufällen, auch diese Methode nicht befriedigend ist.

Die Methode, welche Rose als die beste zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure erkannt hat, und nach welcher man, mit Ausnahme der Fälle, wo Eisenoxyd oder Thonerde damit verbunden sind, durch ganz einfache Operationen ein Resultat erhalten kann, ist die folgende: Die phosphorsauren Salze werden in Salpetersäure aufgelöst, metallisches Quecksilber im schwachen Ueberschuss hinzugesetzt, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet, Wasser zugefügt und noch ein Mal eingetrocknet, und dieses noch so viele Mal wiederholt, bis alle freie Salpetersäure ausgetrieben worden ist. Die trockne Masse behandelt man dann mit Wasser, und das Ungelöste, welches alle Phosphorsäure mit Quecksilberoxydul verbunden und ausserdem sowohl basisches salpetersaures Quecksilberoxydul als auch metallisches Quecksilber enthält, wird auf einem Filtrum gesammelt und durch Waschen von der Lösung der salpetersauren Salze befreit. Dieses Filtrum wird getrocknet und in eine Vertiefung von trocknem kohlensaurem Kali-Natron in einen Platintiegel gelegt und darin erhitzt, aber im Anfange sehr schwach, wobei ein Theil der Quecksilbersalze wegraucht und die Masse ins Schmelzen geräth. Dann wird starke Hitze gegeben, um das phosphorsaure Quecksilberoxydul zu zersetzen und das Quecksilber daraus zu verflüchtigen, zuletzt bis zum Schmelzen der phosphorsauren Alkalien. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, die Lösung in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und dann die Phosphorsäure in Gestalt von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde auf gewöhnliche Weise ausgefällt. Ist Eisen in der

untersuchten Substanz vorhanden, so bleibt dasselbe als Eisenoxyd bei dem Glühen mit kohlensaurem Kali-Natron ungelöst, weil dieses Oxyd als basisch-salpetersaures bei dem Abdunsten der salpetersauren Salze im Wasserbade grösstentheils unlöslich wird, und dieses Eisenoxyd ist dann nach dem Glühen mit den kohlensauren Alkalien völlig frei von Phosphorsäure.

Scheidung der Phosphorsäure von Thonerde.

Der Abscheidung der Phosphorsäure von Thonerde hat Rose [1]) eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Nachdem er vorher das Verhalten des kohlensauren Baryts zu den in Salpetersäure aufgelösten Salzen dieser Säure mit Thonerde, Eisenoxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd und Uranoxyd studirt und dabei gefunden hatte, dass die Verbindungen der Phosphorsäure mit den angeführten Basen, wenn die Behandlung damit in der Kälte geschieht, vollständig ausgefällt werden, untersuchte er das Verhalten des kohlensauren Baryts zu einer mit Säure versetzten Lösung von phosphorsaurem Natron und zu einer Lösung von phosphorsaurem Kalk in Säure, und er fand dabei, dass die Phosphorsäure dadurch vollkommen ausgefällt wird. Da allerdings Thonerde gewöhnlich nicht in der Asche von Pflanzen enthalten ist, und daher also ihre Abscheidung von der Phosphorsäure für diesen Endzweck keine genauere Prüfung erforderlich machen kann, so war diese Prüfung doch aus dem Grunde wünschenswerth, dass man die Phosphorsäure in neueren Zeiten als Bestandtheil mehrerer Gebirgsarten angetroffen hat, indem sie in Gestalt von Apatit darin eingesprengt vorkommt. Da nun ferner dem Vorkommen und der Bestimmung

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 217.

der Phosphorsäure in der Ackererde in den letzteren Jahren eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt hat, so war hier eine Methode von um so grösseren Werth, wenn diese Phosphorsäure nicht allein mit Kalk sondern auch mit mehreren anderen Stoffen ausgezogen wird, unter denen auch Thonerde auftritt, wenn die Behandlung der Erde mit einer Säure geschieht. Rose bereitete daher ein künstliches Gemisch in bekannten Procenten von Phosphorsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Talkerde und Natron, und er bestimmte dann die darin enthaltene Phosphorsäure (so wie die übrigen Körper) mit aller der Genauigkeit, mit der man die in Mineralien enthaltenen Körper trennen kann, auf folgende Weise:

Das Gemisch wurde in der Wärme in Salpetersäure aufgelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit kohlensaurem Baryt im geringen Ueberschuss versetzt, wodurch phosphorsaurer Baryt, Thonerde und Eisenoxyd ausgefällt wurden. Der Niederschlag wurde in Salzsäure aufgelöst, aus der Lösung der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt, die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt und dann ohne sie von dem entstandenen Niederschlag abzufiltriren im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet. Die trockne Masse wurde in einem Achatmörser zerrieben und mit so vieler Kieselsäure und 6 Mal so vielem kohlensaurem Natron vermischt, als das Gewicht der in der Verbindung enthaltenen phosphorsauren Salze betrug. Die Masse wurde dann in einem Platintiegel geglüht, so dass sie zum Schmelzen kam und nach dem Erkalten mit Wasser übergossen. Die Lösung in Wasser wurde mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, welches viele Kieselsäure ausfällte, welche, nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hatte,

abfiltrirt und ausgewaschen wurde mit einem Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt worden war. Die Lösung enthielt dann alle die Phosphorsäure, welche dem künstlichen Gemisch ursprünglich zugesetzt worden war, verbunden nur mit Alkalien, so dass sie nun leicht auf gewöhnliche Weise bestimmt werden konnte, während Thonerde und Eisenoxyd mit Kieselsäure verbunden ungelöst geblieben waren, so dass sie ebenfalls leicht nach bekannten Methoden geschieden werden konnten.

Leconte [1]) schlägt vor, die Phosphorsäure mit salpetersaurem Uranoxyd auszufällen, weil das phosphorsaure Uranoxyd fast unlöslich ist und sich rasch absetzt. Die Ausfällung wird nicht durch vorhandene Salze von Alkalien, Kalkerde und Talkerde verhindert. Um rasch zum Resultat zu gelangen, wendet er titrirte Lösungen an. Neben-Versuche zur Prüfung der Zuverlässigkeit dieser Methode sind nicht mitgetheilt worden.

Auf die Eigenschaft des phosphorsauren Eisenoxyds, sich nicht in Essigsäure aufzulösen, und auf die des Eisenoxyds, sich aus neutralen Lösungen, worin essigsaure Salze vorhanden sind, niederzuschlagen, gegründet hat Müller [2]) eine von ihm angewandte Methode mitgetheilt, um bei Aschen-Analysen die Phosphorsäure zu bestimmen. Er setzt ein gewisses Volum von einer titrirten Eisenchloridlösung, dann zuerst Ammoniak und darauf Essigsäure hinzu, und erhitzt zum Kochen. Der sich dann bildende Niederschlag wird von phosphorsaurem Eisenoxyd ausgemacht, und wird er nach dem Auswaschen und

1) Compt. rend. XXIX, 55.
2) Journ. für pract. Chem. XLVII, 341.

Trocknen gewogen, so erhält man, da die hinzugekommene Quantität von Eisenoxyd schon vorher bekannt ist, die Quantität von Phosphorsäure durch Subtraction.

Cotterau[1]) hat eine Methode angegeben, um die Quantität von Phosphorsäure bei Untersuchungen von Düngerarten zu bestimmen, welche zu diesem technischen Zweck befriedigend seyn soll. Diese Methode gründet sich 1) auf das Vermögen der kohlensauren Alkalien, wie er angiebt, phosphorsaure Salze auf eine solche Weise zu zersetzen, dass sie auf der einen Seite phosphorsaures Natron bilden, während dadurch anderseits ein kohlensaures Salz von der Base entsteht, mit welcher die Phosphorsäure verbunden war; und 2) auf die Eigenschaft des salpetersauren Silberoxyds, in phosphorsauren Alkalien einen Niederschlag von $\dot{A}g^2\dddot{\bar{P}}$ hervorzubringen. Im Uebrigen wendet er titrirte Lösungen an, um rasch Resultate zu erreichen. Die Mittheilung dieses Verfahrens hat gewiss nicht der Wissenschaft einen Gewinn gebracht.

Wagner[2]) hat eine Zusammenstellung der Erfahrungen mitgetheilt, welche in den letzteren Jahren in Betreff der Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure-Quantitäten gemacht worden sind, so weit diese bei der Untersuchung der unorganischen Bestandtheile in Vegetabilien erforderlich wird. Da nichts Neues darin angegeben worden ist, so halte ich es für hinreichend, das Erscheinen von Wagner's Abhandlung nur anzuzeigen.

---

1) Compt. rend. XXVIII, 128.
2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 414.

Bestimmung des Fluors.

H. Rose[1]) hat ausführlich die Methoden geprüft, welche zur quantitativen Bestimmung des Fluors angewandt werden. Er hat dabei gezeigt, dass das Fluor am besten in Gestalt von Fluorcalcium zu bestimmen ist. Inzwischen hat er gefunden, dass das Fluorcalcium in nicht geringer Quantität in allen ammoniakalischen Salzlösungen löslich ist, und er empfiehlt daher, dass man bei der Neutralisirung von sauren, Fluor-haltigen Lösungen vor der Fällung mit Chlorcalcium oder salpetersaurer Kalkerde mit kohlensaurem Natron etwas übersättigt, wodurch sich auch der dann aus Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk gemengte Niederschlag besser absetzt und auswaschen lässt. Nach diesem Waschen behandelt man den Niederschlag noch feucht mit Essigsäure in einer Platinschale und dunstet den Ueberschuss von Essigsäure im Wasserbade davon weg. Dann setzt man Wasser zu, filtrirt die Lösung von essigsaurer Kalkerde davon ab und bestimmt das Gewicht des ungelösten Fluorcalciums.

In gewissen Fällen kann das Fluor aus seinen Lösungen auch durch Ausfällen in Gestalt von Fluorbarium bestimmt werden, aber dann muss dazu salpetersaure Baryterde und nicht Chlorbarium angewandt werden, weil das letztere Barytsalz mit Fluorbarium ein Doppelsalz bildet. Ausserdem ist Fluorbarium ziemlich in Wasser auflöslich, so dass die Fällung in einer mit Alkohol versetzten Flüssigkeit und das Waschen des Niederschlags zuerst mit einem schwachen und zuletzt starken Weingeist geschehen muss.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 343. Ausführlicher in Poggend. Ann. LXXIX, 112.

Was hier über die Ausfällung des Fluors mit einem Barytsalz gesagt worden ist, gilt auch für die Ausfällung desselben in Gestalt von Fluorblei, inzwischen kann das Fluorblei nicht so, wie das Fluorbarium, geglüht werden, sondern es muss nach dem Trocknen bei + 100° gewogen werden, weil es sich, gleichwie Chlorblei, im Glühen etwas verflüchtigt.

Alle Versuche, das Fluor in Gestalt von Fluormagnesium zu bestimmen, führten zu keinen günstigen Resultaten. Die Fällung des Fluors als Kieselfluorbarium lässt sich nur dann anwenden, wenn nur eine unbedeutende Quantität Alkali in einer Lösung vorhanden ist, und sie wird dann am besten auf die Weise ausgeführt, dass man eine mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemachte, verdünnte Lösung von kieselsaurem Alkali zu der Fluor-haltigen Flüssigkeit setzt. Das Kieselfluorbarium setzt sich dann ab, wenn man die Flüssigkeit mit Alkohol vermischt und ruhig stehen lässt. Dieses Salz wird nach dem Trocknen bei + 100° gewogen. Alkalische Kieselfluormetalle können nicht durch Chlorbarium zersetzt werden. — Die unlöslichen Fluorverbindungen können wohl durch Glühen mit kohlensaurem Alkali geschmolzen werden, aber wird die Masse dann mit Wasser ausgezogen, so nimmt dieses nur wenig Fluor daraus auf. Schmilzt man sie dagegen mit einem Gemenge von Kieselsäure und kohlensaurem Alkali, so bleiben beim Behandeln mit Wasser kieselsaure Verbindungen ungelöst zurück, während sich alles Fluor ausser dem Alkali und einem Theil der Kieselsäure auflöst. Setzt man dagegen kohlensaures Ammoniak zu dieser Lösung, um die Kieselsäure auszufällen, so kann man nach der Abfiltrirung und

nach einem Zusatz von Salzsäure das Fluor auf die vorhin angeführte Weise als Fluorcalcium ausfällen.

Von Phosphorsäure wird das Fluor aus einer in Wasser löslichen Fluor-Verbindung am besten dadurch geschieden, dass man basisches salpetersaures Quecksilberoxydul hinzusetzt, wodurch phosphorsaures Quecksilberoxydul niederfällt, welches auf die im Vorhergehenden, S. 146, angeführte Weise behandelt wird, während das Fluor in der Lösung bleibt, so dass es nun mit Fluorcalcium ausgefällt werden kann, nachdem man das in der Flüssigkeit vorhandene Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt hat. Ist dagegen die Verbindung der phosphorsauren Salze mit den Fluormetallen in Wasser unauflöslich, so zersetzt man sie in einer niedrigeren Hitze, damit nicht auch Phosphorsäure verflüchtigt wird, durch Behandeln mit Schwefelsäure, bis das Fluor als Fluorwasserstoffsäure weggegangen ist. Der Rückstand wird dann mit Alkohol behandelt, welcher Phosphorsäure und überschüssige Schwefelsäure auszieht, von denen die erstere nun in Gestalt von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde ausgefällt wird. Ist nun das Gewicht des ursprünglichen Gemisches, so wie auch der phosphorsauren Talkerde und der schwefelsauren Kalkerde bekannt, so erhält man das Gewicht des Fluors durch eine leichte Berechnung.

Um Gemische von Fluor-Verbindungen und schwefelsauren Salzen zu analysiren, wie z. B. ein Gemisch von schwefelsaurem Baryt und Fluorcalcium, so kann dieses weder durch Ausziehen des letzteren mit Salzsäure noch durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali geschehen, sondern nur durch Schmelzen mit einem Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Kieselsäure und der 6fachen Gewichtsmenge von kohlen-

sauren Kali-Natron, worauf man die Masse mit Wasser behandelt, welches die kieselsauren Salze zurücklässt, während schwefelsaures Alkali, so wie die Fluor-Verbindungen der Alkali-Radicale und ausserdem Kieselsäure aufgelöst bleiben; die Kieselsäure wird dann durch kohlensaures Ammoniak ausgefällt, und die Schwefelsäure darauf mit einen Barytsalz niedergeschlagen.

Entdeckung von Jod und Brom.

Da die Entdeckung von Brom oder Jod in einer Lösung durch Chlorwasser und Stärke nur in den Fällen glückt, wo eine angemessene Menge von Chlor hinzukommt, und diese Methode daher zuweilen nicht mit völliger Sicherheit angewandt werden kann, so hat Reynoso [1]) das folgende Verfahren zur Entdeckung dieser Körper vorgeschlagen: Man übergiesst Bariumsuperoxyd in einem Rohr mit ein wenig Wasser und Chlorwasserstoffsäure, setzt etwas Stärkekleister hinzu und dann den auf Jod zu prüfenden Körper. Das dabei freiwerdende Jod färbt die Stärke blau. Diese Reaction, welche sich auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd gründet, wird auch erhalten, wenn man diese Superoxydlösung in Wasser und Salzsäure und also ohne Anwendung von Bariumsuperoxyd hinzusetzt. Dieselbe ist auch anwendbar, wenn eine Jodverbindung mit Chlorüren, Sulfureten, schwefligsauren und dithionigsauren Salzen gemengt vorkommt, wiewohl man in einem solchen Falle mehr Barium- oder Wasserstoffsuperoxyd anwenden muss. — Zur Entdeckung von Brom ist das Verfahren fast dasselbe, nur wendet man, statt Stärke, Aether an, welcher beim Schütteln mit der

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 285.

Flüssigkeit sich mehr oder weniger dunkel färbt, je nach der vorhandenen Quantität von Brom.

Casaseca [1]) ist der Ansicht, dass Salpetersäure und Stärke eben so gut angewandt werden könnten, wie Bariumsuperoxyd, um kleine Mengen von Jod zu entdecken, und Thorel [2]) hat einige genauere Vorschriften für die Behandlungsweise mitgetheilt, wenn man das Jod mit der Salpetersäure und Stärke erkennen will.

Bei der Bestimmungsmethode des Stickstoffs in an Kohlenstoff und Wasserstoff reichen Körpern nach Dumas [?]) hat Mulder [3]) die Bemerkung gemacht, dass sich zuweilen Kohlenoxydgas bildet, welches davon herrührt, dass die aus dem zweifach-kohlensaurem Natron entwickelte Kohlensäure über glühende Kohle strömt, und dass sie sich häufig nicht langsam genug entwickelt, um durch das Kupferoxyd wieder in Kohlensäure verwandelt werden zu können. Er schreibt daher vor, dass man den Körper, welcher analysirt werden soll, auf das Genaueste mit Kupferoxyd vermischt, und die Kohlensäure nur höchst langsam entwickelt. — Bestimmung des Stickstoffs.

Bei der Analyse der Bleioxydsalze von Säuren des Stickstoffs, welche im Vorhergehenden S. 112 angeführt worden sind, hat Bromeis [4]) sich einer von Bunsen ausgedachten Methode bedient, welche in Folgendem besteht: der Apparat ist ein 2 Fuss langes Chlorcalciumrohr, an welchem ein 20 Zoll langes Rohr befestigt ist, welches man mit Kupfer-

1) Compt. rend. XXIX, 666.
2) Journ. de Ch. medic. V, 486.
3) Pharmac. Centralblatt, 1849, 508.
4) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 40.

drehspänen angefüllt hat, um allen Sauerstoff abzuscheiden, und welches in eine Spitze ausgezogen worden ist. Mit diesem ist wieder ein anderes, 10 Zoll langes Glasrohr, welches ebenfalls in eine Spitze ausgezogen ist, in Verbindung gesetzt. Dieses letzte Rohr enthält in dem hinteren Theil ein kleines Schüsselchen von Platin, worin sich der Körper befindet, welcher analysirt werden soll, und in dem hinteren Theile enthält es reducirtes Kupfer. Hieran ist ein Rohr mit Chlorcalcium befestigt, welches an dem anderen Ende mit noch einem Rohr in Verbindung gesetzt ist, welches reducirtes Kupfer enthält, dessen Endzweck ist, die sich aus dem hier anschliessenden Aspirator diffundirenden Gase, Luft und Wasserdampf, unschädlich zu machen. Nachdem das Kupfer in den beiden kleineren Glasröhren im Wasserbade getrocknet, das äussere Rohr rasch gefüllt und mit dem Aspirator in Verbindung gesetzt worden ist, schiebt man das Platinschiffchen mit seinem Inhalte (deren beide Gewichte bestimmt worden sind) in das mittelste Rohr ein, legt trocknes Kupfer davor, wiegt das Chlorcalciumrohr so wie auch das gefüllte Rohr, vereinigt beide, führt das Glasrohr vorsichtig in Kohle, umgiebt es mit Kupferblech und stellt den Apparat zusammen, ohne jedoch die erste mit Kupfer gefüllte und während der letzteren Operationen schon ins Glühen gebrachte Röhre auch schon dem ganzen System anzufügen, indem erst aus derselben alles hygroscopische Wasser entfernt sein muss. Ist dieses geschehen, so schliesst man auch hier, und lässt nun dadurch, dass man den Aspirator in Gang bringt, einen sehr langsamen Strom von Stickstoff durch den Apparat gehen. Ist man überzeugt, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparat auf diese Weise

entfernt worden, so bringt man die letzte, am Aspirator zunächst befindliche Röhre ins Glühen, schmilzt alsdann mit dem Löthrohre die das Platinschiffchen enthaltende Röhre an ihrem dünneren Theile zwischen Kupferblech und Caoutchouc zu, und bringt endlich auch diese allmälig zum Glühen. Nach beendetem Versuch und Erkalten der Röhre unterbricht man den Apparat da, wo das Chlorcalciumrohr mit der äussersten Röhre zusammenhängt, sprengt die zugeschmolzene Spitze ab, zieht vorsichtig etwas Luft hindurch und wiegt nun das Chlorcalciumrohr und jene Verbrennungsröhre sammt ihren Inhalt, ohne die beim Abschmelzen und Absprengen erhaltenen Spitzen zu vergessen. Was nun die Glasröhre weniger wiegt, ist der Gehalt der Substanz an Stickstoff und Wasser. Nach der Entfernung des Kupfers aus dem Rohr oder nachdem der hintere Theil der Verbrennungsröhre abgesprengt worden ist, wird das Platinschiffchen mit dem Bleioxyd gewogen. Und wird dann endlich die Summe von Bleioxyd, Stickstoff und Wasser von dem Gewicht des angewandten Körpers entzogen, so bekommt man die Quantität des Sauerstoffs, welcher sich mit dem Kupfer verbunden hat.

Salze des Baryts und Strontians vor dem Löthrohre.

Muspratt [1]) hat Versuche über das Verhalten der Salze von Baryt und Strontian vor dem Löthrohre angestellt. Kaustische Baryterde färbt die Flamme gelblich, aber Chlorbarium, salpetersaurer und besonders essigsaurer Baryt färben die Flamme schön zeisiggrün. Schwefelsaurer, phosphorsaurer und kohlensaurer Strontian färben die Spitze der Löthrohrflamme nicht, selbst bringen trocknes Chlorstrontium oder essigsaurer Strontian nicht die charakteristische

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. XXII, 178.

rothe Carmoisinfarbe eher hervor, als bis Wasser hinzukommt, und die Farbe verschwindet wieder, so bald das Wasser abgedunstet ist. Ein Gemenge von Chlorbarium, Chlorstrontium, und Chlorcalcium gibt nur die carmoisinrothe Flamme, aber die geringste Einmengung von einem Natronsalz färbt die Flammenspitze stark gelb. Ein Gemenge der Salze von Kali und Strontian, gibt vor dem Löthrohre die Reactionen auf beide Basen, wobei die Carminfarbe in der Flamme und die violette Farbe in der Umgebung der Probe sichtbar wird.

Quantitativ-Bestimmung von Co, Ni, Cu, Pb und Bi vor dem Löthrohre.

Plattner[1]) hat einige von ihm ausgedachte Verfahrungsmethoden mitgetheilt, nach welchen man durch Behandlung vor dem Löthrohre die in Erzen und Hüttenproducten vorkommenden Gehalte von Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei und Wismuth quantitativ bestimmen kann. Die Methode gründet sich auf die Verwandlung der ersteren mit dem zugleich vorhandenen Eisen in Arsenikmetalle, während Blei und Wismuth im metallischen Zustande abgeschieden werden. Werden dann die Arsenikmetalle geröstet, so oxydirt und verschlackt sich zuerst das Arsenikeisen, darauf das Arseniknickel und zuletzt das Arsenikkobalt, welche beide letztere als Ni^4As und als Co^4As darin vorkommen, worauf dann nur noch Kupfer übrig ist. Durch Wagen des Products in den verschiedenen Stadien bekommt man die Quantitäten der angeführten Bestandtheile. Das Arsenikkupfer wird zuletzt vollständig durch Rösten von Arsenik befreit und das zurückbleibende Kupfer gewogen. In Betreff der genaueren Einzelheiten muss ich auf die herausgegebene kleine Schrift verweisen.

1) Beitrag zur Erweiterung der Probirkunst.

Städeler [1]) hat bemerkt, dass sich Chlor entwickelt, wenn man Sauerstoffgas über ein Kupferoxyd leitet, welches zur Verbrennung chlorhaltiger organischer Verbindungen für die quantitative Bestimmung der Elemente darin angewandt worden ist. Dadurch erhält man also einen zu grossen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff. Dieses vermeidet er dadurch, dass er in dem vorderen Theil des Verbrennungsrohrs eine Spirale von dünnem Kupferblech einschiebt, welche während der Verbrennung glühend erhalten wird. Ausserdem lässt er nicht zu viel Sauerstoff entwickeln, sondern nur so viel, dass der hintere Theil des Kupferblechs einen dünnen Ueberzug von Kupferoxydul bekommt. Völqker [2]) verhindert dieses dagegen dadurch, dass er das Kupferoxyd mit $\frac{1}{4}$ Bleioxyd vermischt.

Verbrennung chlorhaltiger organischer Körper.

Forchhammer [3]) hat nun vollständig seine Methode mitgetheilt, um die relativen Quantitäten organischer Stoffe in einem Wasser zu bestimmen. Ohne in eine speciellere Unterscheidung aller der Stoffe einzugehen, welche mit der Humussäure verwandt sind, und welche in einem ungleichen wechselseitigen Verhältniss in einem Wasser vorhanden seyn können, je nachdem nämlich die darin aufgelösten organischen Körper in ihren Metamorphosen ungleich weit vorgeschritten sind, hat er den in Wasser löslichen Theil der organischen Stoffe für Humussäure genommen, welcher daraus durch neutrales schwefelsaures Kupferoxyd gefällt wird. Er hat die Löslichkeit der durch Kochen des Torfs mit Wasser dar-

Bestimmung organ. Körper in einem Wasser.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 334.

2) Chem. Gazett. 1849. p. 245.

3) Danske Videnskabernes Selskabs naturvidenskabelige och matematiske Afhandlinger. 5 Række, 2 Band.

gestellten (gemengten) Humussäure in Wasser untersucht und gefunden, dass 1 Theil derselben 3857 Theile Wasser zur Lösung gebraucht.

Er bereitet sich nach Wöhler's Methode mangansaures Kali, nämlich dadurch, dass man 4 Theile Braunstein, 4 Theile Kalihydrat und 5 Theile chlorsaures Kali mit wenig Wasser vermischt, das Gemisch trocknet, glüht, die erkaltete Masse mit Wasser auszieht und die in der Ruhe geklärte Lösung abgiesst. Zu dieser grünen Flüssigkeit setzt er Salzsäure, bis sie eine violette Farbe angenommen hat, und dann sättigt er sie mit hineingeleiteter Kohlensäure vollständig, wobei sie eine hochrothe Farbe bekommt. Diese Lösung ist nun seine Probe-Flüssigkeit, deren Gehalt an Mangan dadurch bestimmt wird, dass man untersucht, wie viel Mangansuperoxyd daraus niedergeschlagen wird, wenn man 100 Tropfen davon mit Alkohol vermischt und zum Kochen erhitzt, wobei, wie er gefunden hat, kein Mangan in der Lösung zurückbleibt. Diese Probe-Flüssigkeit kann mehrere Monate lang aufbewahrt werden, ohne dass sie sich verändert. Die relative Quantität der organischen Stoffe in Wasser bestimmt er dann auf die Weise, dass er ½ Pfund Wasser abmisst, mit einigen Tropfen der Probe-Flüssigkeit versetzt und 10 Minuten lang kocht; wenn die Farbe verschwunden ist, werden wieder einige Tropfen von der Probe-Flüssigkeit zugesetzt und das Kochen wiederholt. Hat die Lösung nicht ihre rosenrothe Farbe verloren, so lässt man sie 12 Stunden lang oder noch länger ruhig stehen, und vergleicht sie dann mit ½ Pfund Wasser, welches mit so vielen Tropfen von der Probe-Flüssigkeit versetzt worden ist, dass es dieselbe Farbennüance hat, wie die geprüfte Flüssigkeit. Dann zieht

er die Probe-Flüssigkeit, welche im Ueberschuss zugesetzt worden, von der Tropfen-Anzahl der Probe-Flüssigkeit ab, welche zur Prüfung angewandt wurde. Um die Proben vergleichen zu können, welche in verschiedenen Zeiten und mit ungleichen Probe-Flüssigkeiten gemacht werden, multiplicirt er die Anzahl der Tropfen mit der Quantität Mangansuperoxyd, welche aus 100 Tropfen niedergeschlagen wird, und dividirt das Product mit 100.

Abscheidung des Schwefelwasserstoffs aus einer Lösung.

Da es häufig vorkommt, dass man den Chlorgehalt in einer Flüssigkeit bestimmen muss, welche vorher mit Schwefelwasserstoff behandelt worden ist, und da man sehr leicht bei dem Entfernen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Aufkochen einer solchen Flüssigkeit etwas Chlorwasserstoff verlieren kann, und da man auf der anderen Seite, wenn man ein Kupferoxydsalz zu einer solchen Flüssigkeit setzt, leicht einen Niederschlag von Schwefelkupfer erhält, welcher etwas Chlorkupfer enthält, d. h. ein Kupferchlorosulfuret ist, so schlägt Rose [1]) vor, dazu eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu setzen, worin das Oxyd zu Oxydul reducirt wird, während sich Schwefel niederschlägt, welcher leicht entfernt werden kann.

Anwendung des Schwefelwasserstoffs bei Analysen.

Ebelmen [2]) hat gezeigt, dass Schwefelwasserstoff auf trocknem Wege angewandt werden kann, theils um direct und quantitativ gewisse Metalle von einander zu scheiden, und theils um sie nach der Behandlung der Schwefelmetalle mit einer Säure zu trennen. Um z. B. Mangan von Kobalt oder Nickel zu scheiden, wiegt man zuerst die gemengten Oxyde,

---

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 405.
2) Ann. d. Ch. et de Phys. XXV, 92.

erhitzt sie dann in einem Schiffchen von Platin oder Porcellan bis zum völligen Glühen, während Schwefelwasserstoff darüber weggeleitet wird. Nach dem Erkalten behandelt man die gebildeten Schwefelmetalle mit verdünnter kalter Chlorwasserstoffsäure einige Stunden lang, wobei nur das Schwefelmangan zersetzt und aufgelöst wird, während Schwefelkobalt und Schwefelnickel ungelöst bleiben. — Ebelmen hat diese Methode auch zur Scheidung des Mangans von Zink angewandt, aber er hat sie dazu nicht anwendbar gefunden, weil nachher sowohl das Zink mit dem Mangan aufgelöst wird, als auch Mangan in bedeutender Menge mit dem Schwefelzink ungelöst bleibt. — Auch hat er gefunden, dass Eisen und Kobalt nicht auf diese Weise getrennt werden können, weil fast alles Schwefeleisen mit dem Schwefelkobalt gemengt zurückbleibt. Selbst das Schwefelmangan kann nicht ausgezogen werden, wenn es mit Schwefeleisen und Schwefelkobalt gemengt ist, weil auch diese nicht von der verdünnten Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden. — Dagegen hat er gefunden, dass Arsenik durch Schwefelwasserstoff vom Eisen geschieden werden kann, wenn man arseniksaures Eisenoxyd in einen Strom von Schwefelwasserstoff erhitzt, weil sich das Schwefelarsenik dabei verflüchtigt mit Zurücklassung von Arsenik-freiem Schwefeleisen. Arsenik und Eisen werden darauf aus ihren Schwefelverbindungen auf bekannte Weise geschieden. Auf dieselbe Weise kann Arsenik von Zinn getrennt werden, wodurch Ebelmen für die Scheidung dieser Metalle zu derselben Methode gelangt ist, wie die, welche nach Rose im Vorhergehenden S. 139, angeführt wurde.

Anwendung des Auf die Eigenschaft des Chlorcalciums und Chlor-

magnesiums, dass sie in ihren Lösungen zersetzt werden, wenn man sie in einer gelinde erhöhten Temperatur mit phosphorsaurem Silberoxyd digerirt, indem dabei unlösliche Salze von Chlorsilber und phosphorsaurer Kalkerde oder Talkerde niedergeschlagen werden, während dieses nicht stattfindet, wenn man die Lösungen von salpetersaurer Kalkerde oder Talkerde mit phosphorsaurem Silberoxyd behandelt, hat Lassaigne [1]) vorgeschlagen, dieses Silbersalz bei Analysen anzuwenden, wo man Chlorcalcium von salpetersaurem Kalk oder Chlormagnesium von salpetersaurer Talkerde zu scheiden hat. In Folge der Eigenschaft der hier erwähnten salpetersauren Salze, dass sie etwas von dem phosphorsaurem Silberoxyd auflösen, bleibt jedoch immer etwas von diesem Salz in der Flüssigkeit aufgelöst. Lassaigne wendet das phosphorsaure Silberoxyd ferner auch an, um Chlornatrium vollkommen von Zucker zu trennen. Nach dem Abfiltriren des ungelösten Chlorsilbers und Verdunsten der Flüssigkeit bis zur Trockne behandelt er den Rückstand mit Alkohol, welcher das phosphorsaure Natron ungelöst zurücklässt, während der Zucker davon aufgelöst wird. phosphorsauren Silberoxyds bei Analysen.

Ohne genauer die angestellten Versuche zu beschreiben, gibt Doyère [2]) an, bei Gas-Analysen zu folgenden Resultaten gekommen zu seyn: 1. Eine Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak scheint das alleinige sichere Absorptionsmittel für Sauerstoffgas zu seyn, nur muss das Gas mehrere Male mit dieser Lösung geschüttelt werden. 2. Eine lange fortgesetzte Behandlung eines Gases mit dem Absorptionsmittel Gasanalysen.

1) Compt. rend. XXIX, 183.
2) Daselbst, 600.

dient zu nichts. 3. Ungeachtet 1 Volum Sauerstoffgas und 2 Volumen Wasserstoffgas bei der Verpuffung stets völlig verschwinden und Wasser bilden, so ist dieses doch nicht der Fall mit dem Gas, welches durch elektrische Zersetzung des Wassers erhalten wird, weil dabei immer 0,3 bis 0,5 Proc. von einem unverbrannten Gas übrig bleiben, welches Wasserstoffgas und Stickgas enthält in dem Verhältnisse, wie 2 : 1. 4. Wenn ein Knallgas-Gemenge in einem anderen Gas vollkommen verbrennen soll, so ist es erforderlich, dass seine Quantität nicht weniger als 20 Theile auf 100 Theile Sauerstoffgas, oder 30 bis 35 Theile auf 100 Theile Stickgas und 45 bis 50 Theile auf 100 Theile Wasserstoffgas beträgt; inzwischen variiren diese Verhältnisse nach der Stärke des Funkens, so wie sie auch von dem Druck abhängig sind, unter welchem die Verpuffung stattfindet, wiewohl die wechselseitige Ordnung zwischen den Gasen gleich bleibt.

Chemische Apparate.

Bloch [1]) und Summers [2]) haben Apparate beschrieben, um damit Niederschläge auf einem Filtrum auszuwaschen. E. Kopp [3]) hat einen Destillations-Apparat beschrieben, in welchem man die in Aether, Alkohol und Wasser löslichen Theile aus einem Körper ausziehen kann, ohne dass dabei grössere Quantitäten von den Lösungsmitteln erforderlich werden. Schenkel und Rieckher [4]) haben einen, wie sie ihn nennen, verbesserten Marsh'schen Apparat beschrieben.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 126.
2) Phil. Magaz. XXXV, 232.
3) Revue scientif. XXXIV, 305.
4) Jahrb. für pract. Pharm. XIX, 257.

Pflanzenchemie.

Einwirkung des phosphorsauren Kalks auf die Vegetation.

Lassaigne[1]) hat mit einigen Versuchen zu erforschen gesucht, ob eine in Kohlensäure-haltigem Wasser gemachte Lösung von Knochen vortheilhaft auf die Vegetation einwirkt und ob sich beide Theile nachher in der Asche der Pflanzen wiederfinden. Die Versuche wurden mit anderen, bei denen er die Pflanzen nur mit Kohlensäure-haltigem Wasser begoss, vergleichend ausgeführt. Dabei ist er zu dem Resultat gekommen, dass die Vegetation in dem ersteren Falle weit mehr begünstigt wird, als in dem letzteren, und dass Phosphorsäure und Kalk in der Asche der Pflanzen wieder gefunden werden.

Kali und Natron in Pflanzen.

Bekanntlich hat Bischof[2]) in einer früheren Abhandlung die Resultate mitgetheilt, welche er bei seinen analytischen Untersuchungen über den Gehalt an Natron in der Asche von Hölzern bekommen hatte, je nachdem diese auf verschiedenen geognostischen Formationen gewachsen waren, und er war dabei zu folgenden Schlüssen gekommen: 1) die Quantität von Natronsalzen, welche mit Wasser aus der Asche von

3) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 346.
2) Journ. für pract. Chem. XLVII, 139.

Eichen- und Buchenrinde ausgezogen werden kann, ist fast unbestimmbar, auf welchem Boden der Baum auch gewachsen seyn mag; 2) Salzsäure zieht dagegen eine bedeutende Quantität von Natron aus der Asche, wiewohl es doch nur einige wenige Procente von dem ganzen Alkaligehalt ausmacht; 3) die relativen Quantitäten von Kali und Natron in der Asche stehen in keinen Verhältnissen zu den Quantitäten derselben in der Erde, auf welcher der Baum gewachsen. Diese Untersuchungen hat er[1]) nun weiter ausgedehnt und durch dieselben gezeigt, dass das Kali in den Pflanzen nicht durch Natron ersetzt werden kann, dass der Kaligehalt 75 bis 95 Procent von dem ganzen Alkali-Gehalt beträgt, und dass, selbst in Seegewächsen, wo das sie umgebende Medium mehr denn 20 Mal so viel Natron als Kali enthält, das Kali doch in weit grösserer Menge aufgenommen wird als das Natron. Inzwischen erkennt Bischof an, dass in diesen Beziehungen doch noch genauere Untersuchungen angestellt werden müssten, um zu erforschen, wie das Verhältniss zwischen Kali und Natron in den verschiedenen Organen der Pflanzen und ausserdem in den verschiedenen Entwickelungsperioden beschaffen ist.

Versuche über die Erschöpfung des Bodens.

Magnus[2]) hat einen Bericht über die Versuche mitgetheilt, welche auf Veranlassung des Landes-Oeconomie-Collegiums in der Absicht angestellt worden sind, um zu erforschen, in welchen Quantitäten gewisse unorganische Bestandtheile in einer Erde enthalten seyn müssen, wenn gewisse Pflanzen darauf fortkommen sollen. Der Plan, nach welchem diese Versuche ausgeführt worden sind, war folgender:

1) Journ. für pract. Chem. XLVII, 208.

1) Daselbst, XLVIII, 447.

Zur Untersuchung wurde die obere und eigentlich fruchtbare Erde an 10—15 verschiedenen Stellen mit einem Spaten ausgegraben, alle Portionen mit einander vermischt und dann von drei Chemikern auf die Weise der Analyse unterworfen, dass jeder derselben für sich bestimmte 1) die organischen Stoffe darin; 2) die in verdünnter Salzsäure löslichen Bestandtheile derselben, weil man dadurch Kenntniss von den Körpern zu erhalten hoffte, welche sich vorzugsweise in Kohlensäure-haltigem Natron-Wasser lösen, und 3) die in der Säure unlöslichen Bestandtheile analysirte. Um zufällige Neben-Einflüsse zu vermeiden, wurde eine solche Erde von 14 Haupt-Provinzen Preussens analysirt. Darauf wurde diese Erde mit Hornvieh-Mist gedüngt, mit Erbsen oder Raps bebaut, und sowohl die Samen als auch die Stengel dieser Pflanzen ebenfalls von mehreren Chemikern untersucht. Diese Versuche sollen mehrere Jahre lang fortgesetzt werden, um zu erfahren, wie sich die Erde und der Ertrag davon in der Zukunft verhält, indem die erstere während der folgenden Versuche nicht weiter mehr gedüngt werden soll.

Ich will mich hier nicht in eine Prüfung dieses Plans einlassen, so wie auch nicht die Einzelheiten dieser Untersuchungen, welche bedeutende Abweichungen in den analytischen Resultaten gegeben haben, speciell aufnehmen. Ich habe nur geglaubt das Erscheinen dieser Abhandlung anzeigen zu müssen, damit Andere eine genauere Kenntniss davon nehmen und sich dadurch überzeugen können, welche Schwierigkeiten noch zu überwinden sind, bevor die Wissenschaft in den Stand gesetzt ist, dereinst die hauptsächlichsten Materialien zur Aufstellung einer genaueren Ackerbau-Statik darzubieten, und bevor

man solche Folgerungen machen kann, von denen man gegenwärtig nur die Hoffnung hegt, dass sie in Zukunft als entschiedene Wahrheiten aufgestellt werden können.

Pflanzensäuren. Ameisensäure.

Cloez [1]) hat folgende vortheilhafte Vorschrift zur Bereitung von Ameisensäure mitgetheilt:

500 Grammen Stärke werden mit 1000 Grammen fein zerriebenem Braunstein vermischt, in ein Destillationsgefäss, dessen innerer Raum 30 Liter umfasst, geschüttet und dann mit 1 Liter Wasser zu einem Teig angerührt. Darauf setzt man ein Gemisch von 2 Kilogrammen Schwefelsäure und 3 Liter Wasser hinzu und erhitzt bis zu + 100°. Wenn dann 1 Liter Flüssigkeit überdestillirt ist, setzt man wieder 1 Liter Wasser zu, und destillirt, bis von Neuem 1 Liter übergegangen ist. Dieselbe Operation wird nun noch so viele Male wiederholt, als das Destillat noch den Geruch nach Ameisensäure besitzt. Auf diese Weise hat Cloez 15 Liter Destillat erhalten, womit er 483 Grammen kohlensaures Natron sättigen konnte. Dadurch dass man das Wasser allmälig zusetzt, wird die Bildung von schwefliger Säure verhindert.

Nachdem Will durch mikrochemische und mikroscopische Versuche dargelegt hatte, dass die Flüssigkeit, welche in den Haaren der Bombyx processionea enthalten ist und welche die bekannte Entzündung auf der Haut hervorbringt, so wie auch dass die Feuchtigkeit, welche in den Giftorganen einiger Insecten vorkommt, nur von Ameisensäure ausgemacht wird, und nachdem Lucas gefunden hatte, dass der Saft in den Brennnesseln (Urtica dioica und U. urens)

1) Archiv der Pharm. LVII, 295.

sauer reagirt, hat nun Gorup-Besanez[1]) durch vollständigere Versuche dargelegt, dass die in den Brennnesseln vorhandene Säure ebenfalls nur Ameisensäure ist.

Bernsteinsäure, gebildet durch Gährung von äpfelsaurer Kalkerde.

Im vorigen Jahresberichte, S. 459, wurden Piria's schöne Beobachtungen über das Verhältniss des Asparazins zur Aepfelsäure mitgetheilt. Dessaigne[2]) hat jetzt gezeigt, dass wenn man unreinen äpfelsauren Kalk mit Wasser anrührt und dann einige Monate lang dem Zutritt der Luft in einem lose bedeckten Gefässe aussetzt, sich ein schleimiger Körper bildet, während kohlensaurer Kalk abgesetzt wird, zugleich mit einigen in Wasser unlöslichen prismatischen Krystallen, worin, zufolge der Reactions-Verhältnisse und einer vollständigen Elementar-Analyse, Bernsteinsäure enthalten ist. Die Bildung der Bernsteinsäure auf diese Weise geschieht nach Dessaigne am schnellsten in einer Temperatur von + 30° bis 35° C.

Liebig[3]) hat darauf dieses Verhalten genauer studirt und dargelegt, dass wenn man 1 Theil äpfelsauren Kalk mit 5 — 6 Theilen Wasser vermischt, $\frac{1}{10}$ vom Volum des Gemisches gewöhnlicher Hefe hinzusetzt und das Gemisch an einen warmen Ort stellt, sich eine reichliche Menge von einem Gas entwickelt, welches Kohlensäure ist. Am Ende der Operation verliert das Gemisch seine schleimige Beschaffenheit, während sich Krystalle von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk absetzen und essigsaurer Kalk in der Lösung bleibt. Anstatt der Hefe kann

1) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 191.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 253.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 104.

man faulendes Fibrin oder Käse anwenden. Liebig giebt an, dass die Gährung am besten stattfindet, wenn man 3 Pfund rohen 2 bis 3 Mal ausgewaschenen äpfelsauren Kalk, wie er aus dem aus Vogelbeeren ausgepressten Saft erhalten wird, mit 10 Pfund Wasser vermischt, 4 Unzen faulenden Käse mit Wasser zerrührt und hinzusetzt, und die Mischung einer Temperatur von + 40° aussetzt. Nach 5 bis 6 Tagen (aber nach längerer Zeit, wenn die Temperatur niedriger war) wird das Ungelöste einige Male auf einem Filtrum mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch Kohlensäure unter Aufbrausen weggeht, und nun ein gleiches Gewicht verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt, das Gemisch erwärmt, der gebildete Gyps abfiltrirt und nachgewaschen, und die Lösung, welche jetzt Bernsteinsäure und saure bernsteinsaure Kalkerde enthält, bis zur anfangenden Krystallisation verdunstet, worauf man mehr Schwefelsäure zusetzt, um den Rest des Kalks auszufällen. Nachdem dieser wieder abfiltrirt worden ist, erhält man aus der Flüssigkeit durch weiteres Verdunsten eine braungefärbte Bernsteinsäure, welche durch Umkrystallisirungen und durch Behandeln mit Beinschwarz rein und weiss erhalten wird. Aus 3 Pfund äpfelsaurem Kalk hat er auf diese Weise 15 bis 16 Unzen reine Bernsteinsäure bekommen. Dabei wird jedoch zuweilen auch Buttersäure gebildet.

Liebig giebt in dieser Abhandlung an, dass sich bei der Gährung zuweilen auch Wasserstoffgas entwickele, und in einer zweiten Abhandlung darüber[1]) giebt er dieses auf eine bestimmtere Weise an, so

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 363.

wie auch dass dann immer weniger Essigsäure zugleich gebildet werde. Findet die Entwicklung von Wasserstoffgas statt, so bildet sich Buttersäure und gleichzeitig mit dieser ein flüchtiges Product, ein Fermentoleum, welches farblos ist, sich leicht in Wasser auflöst, angenehm nach Aepfeln riecht, und welches sich aus seiner Lösung in Wasser durch Chlorcalcium und durch kohlensaures Kali abscheidet. Die Bildung dieser verschiedenen Producte, welche sämmtlich analysirt worden sind, erklärt Liebig durch folgende Darstellungen:

$$6C^4H^2O^4 + 3\dot{H} = 4(\dot{H} + C^4H^2O^3) + 4\ddot{C} + C^4H^3O^3$$

Aepfelsäure Bernsteinsäure Essigsäure.

$$4C^4H^2O^4 + 4\dot{H} = (\dot{H} + C^8H^7O^3) + 8\ddot{C} + 4H$$

Buttersäure.

$$3(\dot{H} + C^4H^2O^3) = (\dot{H} + C^8H^7O^3) + 4\ddot{C} + \dot{H}$$

Bernsteinsäurehydrat Buttersäurehydrat.

Vorwerk[1]) giebt an, dass die kohlige Masse, welche bei der Aetherbildung aus Schwefelsäure und Alkohol in der Retorte zurückbleibt, dem grösseren Theil nach ein Harz ist, welches sich in Alkohol und in Aether auflöst, und welches beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe ein Destillat liefert, welches Bernsteinsäure und ausserdem ein Oel enthält, welches dem Bernsteinöl ähnlich ist. Quantitative Versuche sind nicht angestellt worden, und die Beobachtung scheint auch von Anderen controlirt werden zu müssen. Bernsteinsäure bei der Aetherbereitung.

Das *Succinimid* oder, wie es richtiger genannt werden muss, das *Bisuccinimid* ist von Laurent und Gerhardt[2]) zum Gegenstande von Untersuchungen Succinimid. Bisuccinimid.

1) Jahrb. für pract. Pharm. XIX, 265.
2) Revue scientif. XXXIV, 108.

gemacht werden. Nach diesen Chemikern wird es am leichtesten nach Fehling's Vorschrift dargestellt, nämlich dadurch, dass man Bernsteinsäure mit Ammoniak sättigt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und den Rückstand der trocknen Destillation unterwirft. Es bildet sich dabei aus dem sauren bernsteinsauren Ammoniumoxyd dadurch, dass 4 Atome Wasser davon weggehen:

$$\dot{N}H^4C^4H^2O^3 + \dot{H}C^4H^2O^3 - 4\dot{H} = C^8H^5NO^4.$$

Das dabei erhaltene Product wird in wenig heissem Alkohol aufgelöst, aus welchem dann beim Erkalten das Bisuccinimid in schönen rhombischen Tafeln anschiesst, deren Grundform ein Prisma mit rhombischer Base ist. Die Krystalle enthalten 2 At. Wasser, welche jedoch beim Trocknen in der Luft davon weggehen, während sie undurchsichtig werden. In ihrem wasserhaltigen Zustande haben sie allerdings dieselbe elementare Zusammensetzung, wie die Succinaminsäure, und die Lösung derselben röthet auch schwach Lacmuspapier; aber da sie aus Kalilauge unverändert krystallisiren und kein Kali dabei in Verbindung tritt, so halten sie die in Rede stehende Verbindung als bestimmt verschieden von der Succinaminsäure. Fehling[1]) hat jedoch gezeigt, dass das Bisuccinimid eine Verbindung mit Bleioxyd bilden kann, wiewohl die Zusammensetzung der gebildeten Verbindung noch sehr unsicher geblieben ist. Laurent und Gerhardt haben das Bisuccinimid mit Silberoxyd vereinigt dadurch, dass sie eine concentrirte warme Lösung davon in Alkohol mit einigen Tropfen Ammoniak vermischten, dann salpetersaures Silberoxyd hinzusetzten und erkalten liessen.

1) Jahresbericht XXV, 451.

Die Silberoxyd-Verbindung, welche dann beim Erkalten in Nadeln anschiesst, ist wenig in kaltem aber leicht in warmem Wasser auflöslich und zwar in diesem leichter als in kaltem Alkohol. Aus Wasser krystallisirt sie in vierseitigen Prismen, welche eine pyramidale Zuspitzung haben. Von Ammoniak wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Kali entwickelt daraus Ammoniak in der Wärme aber nicht in der Kälte. Zersetzt man die Silberoxyd-Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, so bekommt man eine Lösung, worin Platinchlorid keinen Niederschlag bildet, sondern sie lässt beim Verdunsten Krystalle von unverändertem Bisuccinimid zurück. Beim Erhitzen in einer Röhre giebt die in Rede stehende Silberoxyd-Verbindung ein Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt und welches einen scharfen Geruch besitzt. Beim raschen Erhitzen explodirt sie. Ihre Zusammensetzung, welche der Formel $\dot{A}gC^8H^4NO^3$ entspricht (indem die Analyse 23,0 Procent Kohlenstoff, 2,1 Procent Wasserstoff und 52,1 und 52,5 Procent Silber gab, während die Formel 23,3 Procent Kohlenstoff, 1,9 Procent Wasserstoff und 52,5 Procent Silber fordert) giebt Veranlassung zu der Vermuthung, dass die Formel des Bisuccinimids, wie sie bis jetzt angenommen worden ist, 1 Atom Wasser einschliesst, und dass ihr Ausdruck $= C^8H^5NO^4$ nicht beibehalten bleiben kann, sondern in $C^8H^4NO^3$ verändert werden muss, ohne Rücksicht auf die Art, nach welcher die Grundstoffe darin gruppirt sind.

Löst man das vorhin erwähnte Silbersalz in wenig Ammoniak auf und überlässt man die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man einen Syrup, welcher allmälig zu einer Masse von recht-

winkligen Prismen erstarrt, und diese sind dann nach der Formel $\dot{A}gC^8H^4NO^3 + NH^3$ zusammengesetzt, indem die Analyse 48,2 Procent Silber, 6,0 Procent Stickstoff und 7,0 Procent Ammoniak gab, während die Formel 48,5 Procent Silber, 6,2 Procent Stickstoff und 7,6 Procent Ammoniak verlangt.

Kocht man eine Lösung von Bisuccinimid-Silberoxyd längere Zeit unter Zusatz von einigem Tropfen Ammoniak, so bindet es die Elemente von Wasser und verwandelt sich dadurch in succinaminsaures Silberoxyd $= NH^2 - C^4H^2O^2 + \dot{A}gC^3H^2O^3$, indem die Analyse des Products 21,7 Procent Kohlenstoff, 2,7 Procent Wasserstoff und 48,6 bis 48,0 Procent Silber gab, während die Rechnung 21,4 Procent Kohlenstoff, 2,7 Procent Wasserstoff und 48,2 Proc. Silber voraussetzt. Dieses Salz krystallisirt in kleinen geraden Prismen mit rhombischer Basis, ist in Wasser leichter löslich als das Bisuccinimid-Silberoxyd, und es explodirt nicht beim Erhitzen. Zersetzt man dieses Salz mit Chlorwasserstoffsäure, so giebt die filtrirte Flüssigkeit beim Verdunsten nur Krystalle von Bisuccinimid.

Borax-Weinstein. Gestützt auf einige von Custer und Staffel gemachte Bestimmungen hat Wackenroder[1]) seine Ansichten über die Zusammensetzung des Borax-Weinsteins vorgelegt. Löst man 1 Theil Borax und 3 Theile (kalkhaltigen) Weinstein in Wasser auf, so setzt sich aus der dann concentrirten Lösung nach einigen Wochen eine bedeutende Menge von einem Pulver ab, welches sich bei der darüber ausgeführten Analyse so zusammengesetzt herausstellte, dass es

1) Archiv der Pharm. LVIII, 4.

mit der Formel $10\dot{K}\overline{T}\dot{H} + 2\dot{C}a\overline{T}\dot{H} + \dot{K}\dot{N}a\ddot{B}^{2}\dot{H}^{10}$ repräsentirt werden kann, indem jedoch Wackenroder dieser Formel nur in so fern eine Bedeutung zuerkennt, dass sie für den untersuchten speciellen Fall die procentische Zusammensetzung des Niederschlags repräsentirt. Dieser Niederschlag ist in kaltem Wasser unlöslich, aber vollkommen löslich in heissem Wasser.

Löst man 1 Theil Borax und 3 Theile reinen Weinstein in warmem Wasser und wird die Lösung durch Verdunsten concentrirt, so setzt sie innerhalb 8 Tagen ein Pulver ab, welches Weinstein ist, und dessen Gewicht nahe zu $\frac{1}{8}$ von dem beträgt, welche ursprünglich angewandt wurde. Dagegen setzt sich ein solches Pulver nicht ab, wenn man 2 Theile Borax und 5 Theile Weinstein auflöst, die Lösung durch Verdunsten concentrirt und 9 Tage lang stehen lässt. Werden 15 Grammen Borax und 37 Grammen kalkhaltiger Weinstein in warmem Wasser aufgeöst und die Lösung verdunstet, so setzt sich eine Quantität von $\dot{C}a^{2}\overline{T}\dot{H}^{8}$ daraus ab, dass sie $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des angewandten Weinsteins beträgt, und nach dem Abfiltriren desselben zeigte die Lösung doch noch einen Gehalt an Kalk.

Aus diesen Resultaten zieht nun Wackenroder den Schluss, dass der reine Borax-Weinstein durch die wechselseitige Reaction von 2 Atomen Borax und 5 Atomen Weinstein entstanden seyn müsse, und er nennt ihn daher *Zweifünftel Borax-Weinstein.* Löst man diese Salze in dem Atomverhältniss von $2\dot{N}a\ddot{B}^{2}\dot{H}^{10}$ und $5\dot{K}\overline{T}^{2}\dot{H}$ in Wasser auf, so erhält man durch das Verdunsten der Lösung, bis sich auf der Oberfläche derselben eine dicke Haut zu zeigen anfängt, eine

glasige Masse, deren Gewicht eben so viel beträgt, wie das der angewandten Salze zusammen, und welche also die in beiden Salzen zusammen vorkommenden 25 Atome Wasser enthält. Lässt man die nun noch weiche Masse bei + 65° trocknen, so verliert sie bald die Hälfte von diesem Wasser, und setzt man dieses Trocknen fort, so verliert sie nicht bloss noch die andere Hälfte, also zusammen alle 25 Atome Wasser, sondern noch 2 bis 3 Atome Wasser mehr, und setzt man das Trocknen 8 — 14 Tage lang bei + 50 — 70° fort, so gehen bis zu 33 Atomen, d. h. 8 Atome Wasser mehr weg, als die ursprünglich angewandten Salze zusammen enthalten. Darauf verliert die Masse nichts mehr an Gewicht. Sie bildet nun eine opake Masse, welche beim Druck zu harzglänzenden und unkrystallinischen Stücken zerfällt. Der so getrocknete Borax-Weinstein nimmt zwar aus der Luft allmälig wieder 4 — 6 Atome Wasser auf, aber er zerfliesst nicht, wie dieses der Fall ist, wenn man die Lösung beider Salze so weit einkocht, dass der Rückstand sich pulverisiren lässt. Bei + 300° verliert der bei + 70° wohl ausgetrocknete Borax-Weinstein noch 1 Atom Wasser, und er scheint in einer noch höheren Temperatur wiederum noch 1 Atom Wasser abzugeben.

Die Elemente in dem so bei + 70° getrockneten Borax-Weinstein, welcher also 33 Atome Wasser verloren hat, entsprechen nach Wackenroder folgenden Atomverhältnissen: $\dot{K}^5$, $\dot{N}a^2$, $\ddot{B}^4$, $\alpha\overline{T}^4$ und $\overline{T}$, worin $\alpha\overline{T}$ eine anomale Weinsäure repräsentirt, welche Wackenroder als nach der Formel $C^8H^2O^8$ zusammengesetzt betrachtet, und $\overline{T}$ die gewöhnliche Weinsäure ausdrückt, deren Constitution aber von

Wackenroder auch nicht so angenommen wird, wie wir sie bisher ansahen, sondern er betrachtet sie = $C^8H^4O^{10}$. Nach diesen Voraussetzungen stellt Wackenroder für den getrockneten Borax-Weinstein die Formel $4\dot{K}\alpha\overline{T} + \dot{K}\dot{N}a^2\ddot{\ddot{B}} + \ddot{\ddot{B}}\overline{T}$ auf. Im Uebrigen muss ich bemerken, dass Wackenroder es für wahrscheinlich hält, dass die Weinsäure selbst nichts anderes sey als $\alpha\overline{T}$, und dass sie in ihrem krystallisirten Zustande der Formel $2Aq + 2\dot{H} + \alpha\overline{T}$ entsprechend znsammen gesetzt sey, worin $2\dot{H}$ in Gestalt von Umbildungswasser enthalten sind.

Diese Ansicht sowohl von der Natur der Weinsäure als auch von der Zusammensetzung des Borax-Weinsteins kann ich nicht für die richtige halten. Aber eine von Einwürfen freie Theorie darüber kann wohl schwerlich eher aufgestellt werden, als bis das Verhalten der Weinsäure für sich und in ihren Salzen in erhöhter Temperatur genauer erforscht worden seyn wird, und bis wesentliche Beiträge zu den Resultaten geliefert worden sind, welche einerseits Fremy und anderseits Laurent und Gerhardt vorgelegt haben, und welche sehr von einander abweichen. Erst nachdem eine solche Vorarbeit gemacht worden ist, und nachdem man ausserdem quantitative Reactions-Prüfungen mit dem bei + 70° getrockneten Borax-Weinstein angestellt hat, kann die Zusammensetzungsformel einigermaassen erklärt werden, wiewohl es wahrscheinlich erscheint, dass er noch bei dieser Temperatur Elemente zurückhält, welche als Wasser durch stärkeres Trocknen ausgetrieben werden können. Wollte man sich schon jetzt in weitläufige Speculationen einlassen und Hypothesen über die Zusammensetzungsformel aufstellen, so

würde das wahrscheinlich eine vergebliche Arbeit seyn.

Traubensäure. Kestner[1]), der Entdecker der Traubensäure, hat über diese Säure mitgetheilt, dass er sie in den Jahren 1822 bis 1824 dadurch erhalten habe, dass der Weinstein mit kohlensaurem Kalk gesättigt, dann Chlorcalcium hinzugesetzt, der gebildete weinsaure Kalk durch Schwefelsäure im grossen Ueberschuss zersetzt, die erhaltene Lösung durch hineingeleitetes Chlorgas entfärbt und über freiem Feuer verdunstet worden wäre, wo dann, besonders im Winter, die Krystalle sowohl von Weinsäure als auch von Trauben säure mit einander gemengt angeschossen und nach dem Auslesen gereinigt worden seyen. Da nun aber seit jener Zeit der Weinstein mit kaustischem Kalk gesättigt, die Schwefelsäure zur Zersetzung nicht im Ueberschuss angewandt und zur Entfärbung kein Chlor mehr gebraucht werde, so habe er keine Traubensäure wieder erhalten, selbst nicht, als er versucht habe, Schwefelsäure im Ueberschuss anzuwenden und längere Zeit zu kochen, oder Chlor zur Entfärbung anzuwenden.

White[2]), ein Weinsäure-Fabrikant in Glasgow, hat jedoch nachher angegeben, dass er die Traubensäure ebenfalls in seiner Fabrik erhalten, dass er aber den Weinstein von Neapel, Sicilien und Oporto dazu angewandt habe. Als Kestner diese Nachricht bekam, erinnerte er sich, dass er in den Jahren 1822 — 1834 ebenfalls Weinstein aus Italien angewandt hatte.

Elektrolyse der Essigsäure. Die schönen Untersuchungen über die Elektrolyse

1) Compt. rend. XXIX, 526.
2) Daselbst, p. 557.

organischer Verbindungen, welche vor mehreren Jahren von Kolbe begonnen wurden, hat derselbe [1]) fortgesetzt, indem er die Verhältnisse genauer studirte und jetzt mittheilt, welche mit der Valeriansäure und Essigsäure stattfinden, und worüber in einem der vorhergehenden Jahresberichte [2]) schon Einiges mitgetheilt worden ist. Er beginnt seine Abhandlung mit einer genaueren Beschreibung des Apparats, dessen er sich zu den Versuchen bediente, und der Vorsichtsregeln und mannichfachen Verhältnisse, welche beachtet werden müssen, um zu entscheidenden Resultaten zu gelangen, und um die aufgestellten Schlüsse auf eine solche Weise controliren zu können, dass man ein völliges Vertrauen dazu haben kann. Ich will hier zuerst über die Elektrolyse der Essigsäure berichten, und an ihrem Ort und im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen die Valeriansäure behandeln.

Bei der Elektrolyse der Essigsäure, welche bei 0° stattfindet, muss man eine höchst concentrirte Lösung von reinem essigsaurem Kali anwenden. Ist dieses Salz mit Chlorkalium verunreinigt, so bildet sich Chlormethyl, und enthält es Schwefelkalium, so entsteht eine übelriechende Schwefelverbindung. Bei der Zersetzung des reinen Kalisalzes entstehen nur gasförmige Producte, welche von Kohlensäure, Wasserstoffgas, einer luftfreien brennbaren Gasart und einem ätherartig riechenden Gas ausgemacht werden, welches vollständig von Schwefelsäure absorbirt wird. Nachdem das entwickelte Gas dadurch, dass es durch kaustisches Kali und dann durch Schwefelsäure ge-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 257.
2) Jahresb. XXIX, 233.

leitet wurde, von Kohlensäure und dem riechenden Gas befreit worden war, wurden durch 2 Analysen darin gefunden:

	a	b	
Sauerstoff	3,0	3,0	Volum-Procente
Wasserstoff	66,0	66,0	—
Methyl	28,8	27,8	—
Methyloxyd	2,2	2,6,	—

und bei einem dritten Versuche, zu welchem es nicht mit Schwefelsäure gereinigt worden war:

Sauerstoff	0,7	Volum-Procente
Wasserstoff	63,8	—
Methyl	32,6	—
Methyloxyd	2,1	—
Essigsaures Methyloxyd	0,8	—

Durch eine poröse Scheidewand wurde die Lösung des essigsauren Kali's abgesperrt und in Folge dessen die Gase aufgefangen und dann untersucht, welche sich von jedem Pole entwickelten, wobei es sich zeigte, dass der negative Pol nur Wasserstoffgas entwickelte, und dass, nachdem die Kohlensäure von kaustischem Kali absorbirt worden war, das von dem positiven Pole entwickelte Gas hauptsächlich Methylgas war mit einer geringen Menge von Methyloxyd. Das so erhaltene Methylgas wurde genau untersucht, und in Betreff seiner Eigenschaften mit dem übereinstimmend gefunden, welches durch Zersetzung des Cyanmethyls mit Kalium gebildet wird. Da die geringen Einmengungen von Methyloxyd und essigsaurem Methyloxyd nur secundäre Bildungen bei der Elektrolyse der Essigsäure zu seyn scheinen, entstanden dadurch, dass ein Theil des Methyls an dem positiven Pole zu Methyloxyd oxydirt wurde, während sich eine entsprechende Quantität von Was-

serstoffgas von dem negativen Pole entwickelte, so wie auch dadurch, dass ein wenig frei gewordene Essigsäure sich in Statu nascenti mit dem Methyloxyd vereinigte, während ein wenig Kali an dem negativen Pole frei wurde, so scheint die hier beobachtete Zersetzung der Essigsäure, als einer mit Methyl gepaarten Oxalsäure betrachtet, auf folgende Weise erklärt werden zu müssen:

$$\dot{H} + C^2H^5\ddot{C} = H + C^2H^5 + 2\ddot{C}.$$

Zufolge dieser Erklärung mussten die entwickelten gasförmigen Producte gleichen Volumen Wasserstoffgas und Methylgas entsprechen; aber da der Versuch gezeigt hat, dass sich fast die doppelte Quantität Wasserstoffgas entwickelt hatte, ohne dass eine entsprechende Menge von Sauerstoffgas frei wurde, so scheint man daraus schliessen zu können, dass bei der Elektrolyse gleichzeitig eine Zersetzung des Wassers stattfindet und dass der dadurch frei gemachte Sauerstoff, dessen Quantität weit grösser sein muss, als der geringen Quantität von gebildetem Methyloxyd entspricht, gleichzeitig auf einen Theil des frei gewordenen Methyls in der Art oxydirend gewirkt hat, dass daraus Kohlensäure und Wasser entstanden sind. Da, wenn dieses der Fall ist, die gebildete Quantität von Kohlensäure weit grösser sein müsste, als aus der vorhin angenommenen Zersetungs-Theorie folgen würde, so glaubte Kolbe dieses Verhältniss bestimmen zu müssen, und als er nun einen Versuch darüber anstellte, fand er auch, dass sich gegen 21,96 Volumen Methylgas 51,31 Volum Kohlensäuregas entwickelt hatten, was 1 Volum Methylgas auf $2\frac{1}{3}$ Volum Kohlensäuregas entspricht, während die aufgestellte Theorie auf 1 Volum Methylgas nur 2 Volumen Kohlensäuregas voraussetzt.

Zersetzung der Milchsäure durch Chlor.

Städeler[1]) hat einige Beobachtungen über die Verwandlungs-Producte der Milchsäure mitgetheilt, welche gebildet werden, wenn Chlor im Abscheidungs-Momente darauf einwirkt. Vermischt man 1 Theil milchsaures Eisenoxydul mit 4 Theilen Braunstein und Kochsalz und mit 4 Theilen Schwefelsäure, und destillirt man das Gemisch mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser, so bildet sich hauptsächlich Aldehyd. Destillirt man 1 Theil milchsaures Eisenoxydul mit 10 Theilen Braunstein und Kochsalz, 10 Theilen Schwefelsäure und 12 — 14 Theilen Wasser, so findet die wechselseitige Einwirkung sehr ruhig statt, und im Anfang der Destillation entwickelt sich nur Aldehyd, aber am Ende derselben bildet sich auch noch ein anderer Körper, welcher nach der Reinigung über Chlorcalcium dem grössten Theil nach Chloral ist, welches, wenn man es über Schwefelsäure rectificirt, diese schwarz färbt, während das reine Chloral übergeht. Das Product, welches die Schwefelsäure schwärzt, scheint ein intermediäres zu sein, weil man davon um so weniger bekommt, je mehr Chlor auf die Milchsäure einwirkt.

Destillations-Producte der Milchsäure.

Engelhardt[2]) hat die Destillationsproducte der Milchsäure und des milchsauren Kupferoxyds untersucht. Erhitzt man concentrirte Milchsäure in einer Retorte bis zu + 130 — 140°, so geht, wiewohl langsam eine saure und etwas brenzlich riechende Flüssigkeit über, welche verdünnte Milchsäure ist. Setzt man die Destillation bei dieser Temperatur fort, so bleibt in der Retorte zuletzt eine braungelbe Masse zurück, welche bei + 100° schmilzt, sich in abso-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 333.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 241.

kaltem und in verdünntem Alkohol auflöst, und welche die bereits bekannte wasserfreie Milchsäure ist. Diese wasserfreie Milchsäure bildet sich rascher, wenn man die Destillation bei + 180 — 200° ausführt, und besonders wenn man einen festen eckigen Körper, z. B. einen Platindraht in die Retorte legt. Die wasserfreie Milchsäure kann ohne Zersetzung bis zu + 240° erhitzt werden, aber bei + 250° fängt sie an sich zu zersetzen und diese Zersetzung ist bei + 260° in vollem Gange; dabei geht Kohlenoxydgas mit einer Einmengung von 3 — 4 Procent Kohlensäure weg, aber durchaus kein Kohlenwasserstoff. In der stark abgekühlten Vorlage sammelt sich eine gelbliche Flüssigkeit an, aus welcher sich nach einer gewissen Zeit Krystalle absetzen, und welche zuweilen selbst zu einem Krystallbrei erstarrt, während 1 — 2 Proc. einer glänzenden Kohle in der Retorte zurückbleibt. Das Destillationsproduct in der Vorlage wird ausgemacht: 1) von Aldehyd, welches beim Erhitzen der Krystallmasse bis zu + 100° erhalten wird, indem man es dabei in Ammoniak einströmen lässt, aus dem sich dann Aldehyd-Ammoniak absetzt. 2) Von Lactid, welches rein erhalten wird, wenn man die nach dem Erhitzen bleibende braune Masse aus einem Filtrum mit kaltem absoluten Alkohol auswäscht, dann in möglichst wenigem warmen Alkohol auflöst und krystallisiren lässt. Das Lactid sintert bei + 120° zusammen, lässt sich in dieser Temperatur wiewohl schwierig sublimiren, schmilzt in noch höherer Temperatur und sublimirt rascher, und gibt bei + 250° dieselben Zersetzungsproducte wie die wasserfreie Milchsäure. Die Temperaturen für die Bildung und Zersetzung des Lactids liegen einander so nahe, dass Engelhardt vermuthet, dass Aldehyd und die anderen

Zersetzungsproducte auf Kosten des Lactids gebildet worden seien. Die Formel des Lactids = $C^6H^4O^4$ ist durch Analyse des im luftleeren Räume getrockneten Praeparats bestätigt worden. 3) Von Citraconsäure, welche erhalten wird, wenn man das Filtrat destillirt und das bei + 220⁰ übergegangene Liquidum mit kohlensaurem Baryt sättigt, wobei sich das in Spiritus unlösliche Salz krystallinisch niederschlägt, worauf man es durch Umkrystallisiren mit siedendem Wasser reinigt. Das bei + 100⁰ getrocknete Barytsalz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Citraconsäure.

	Gefunden.		Berechnet.
C^5	22,57	22,80	22,61
H^2	1,81	1,93	1,51
O^5	18,15	17,40	18,09
$\dot{B}a$	57,47	57,87	57,79

Aber da Engelhardt bei 4 Versuchen fand, dass das frisch bereitete Salz 14,82, 14,49, 14,98 und 14,29 Procent Wasser verlor, als er es bei + 100⁰ trocknete, ohne dass es seinen Glanz verlor, ein Resultat, welches mit der Formel $2\dot{B}aC^5H^2O^5 + 5\dot{H}$ übereinstimmt, die einen Wassergehalt vom 14,63 Proc. voraussetzt, so hält er es für am richtigsten, dass man die Citraconsäure als eine zweibasische Säure betrachtet und ihr Barytsalz mit der Formel $\dot{B}a^2C^{10}H^4O^6 + 5\dot{H}$ ausdrückt. 4) Von wasserhaltiger Milchsäure, welche dadurch erhalten wird, dass man ein Kalk- oder Zinksalz daraus darstellt.

Lacton und Aceton, welche nach Pelouze unter den Destillationsproducten vorkommen sollten, suchte Engelhardt vergebens. Dagegen ist von Pelouze der Aldehyd nicht unter den Destillationsproducten angegeben worden.

Bei einem Versuche wurden 19,5 Grammen wasserfreier Milchsäure 8 Stunden lang bei + 260° erhitzt, und Engelhardt bekam daraus 12,2 Procent Aldehyd, 14,9 Procent Lactid und 1 Procent Kohle. — Geschieht das Erhitzen in höherer Temperatur, z. B. bei + 300°, so erhält man weniger Lactid und Milchsäure, aber dagegen mehr Aldehyd. Nach diesen Resultaten erklärt Engelhardt den Process der Zersetzung der Milchsäure als darin bestehend, dass diese Säure zunächst unter Verlust von Wasser in Lactid übergeht, und dass dieses dann weiter in 2 Atome Kohlenoxyd und 1 Atom Aldehyd zerfällt, denn $C^6H^4O^4 = 2\dot{C} + C^4H^4O^2$. Die Bildung von Kohlensäure und Citraconsäure deuten allerdings auf einen anderen ausserdem noch gebildeten Körper hin, aber es glückte Engelhardt nicht, denselben aufzufinden.

Milchsaures Kupferoxyd fängt bei 200 bis 210° an sich zu zersetzen, wobei auf Kosten des Sauerstoffs im Kupferoxyd gebildete Kohlensäure und wasserhaltige Milchsäure, deren Wassergehalt wahrscheinlich von etwas Krystallwasser im Kupfersalz herrührt, entwickelt werden. In der Retorte bleibt metallisches Kupfer und wasserfreie Milchsäure zurück. Die Gasentwickelung, welche dabei bald aufhört, tritt von Neuem bei + 250° bis 260° auf, und Engelhardt glaubt, dass Aldehyd am besten durch Destillation eines milchsauren Salzes mit schwacher Basis dargestellt werden könne, indem die Verbindungen mit Milchsäure mit stärkeren Basen andere Producte liefern.

Gorup-Besanez [1]) hat in den Früchten von Sapindus Saponaria Buttersäure gefunden. **Buttersäure.**

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 309.

Valeriansäure. Salvetat[1]) hat angegeben, dass sich die Valeriansäure, deren Bildung unter mehreren verschiedenen Umständen bereits bekannt ist, auch einmal bei der Behandlung des Saflors gebildet habe, dass aber die Umstände, unter denen sie hier erzeugt worden war, nicht sicher hätten erkannt werden können. Er suchte dann diese Säure aus dem Farbstoff des Saflors, dem Carthamin, darzustellen, was aber nicht gelang. Bei dieser Gelegenheit glaube ich hinzufügen zu müssen, dass Salvetat auch mehrere Sorten von Saflor analysirt hat, wobei sich die Zusammensetzung derselben sehr verschieden herausstellte.

Electrolyse der Valeriansäure. Kolbe[2]) hat die Valeriansäure demselben zersetzenden Einfluss unterworfen, welcher bereits bei der Essigsäure erwähnt worden ist. Diese Elektrolyse der Valeriansäure geschah am besten dadurch, dass reines valeriansaures Kali in concentrirter Lösung dem Zersetzungsprocess bei 0° ausgesetzt wurde. In höherer Temperatur werden andere Producte gebildet, und noch andere Producte entstehen, wenn das Salz mit Chlorkalium oder anderen Körpern verunreinigt ist. Dabei entwickelte sich an dem negativen Pole nur Wasserstoffgas, während von dem positiven Pole, um welchen sich auch eine ätherartige Flüssigkeit ansammelte, Kohlensäuregas und eine andere riechende brennbare Gasart entwickelt wurden.

Valyl. Durch vorläufige Versuche, besonders mit Kalilauge hat Kolbe gezeigt, dass das abgeschiedene Oel etwas von dem riechenden Gas mechanisch aufgelöst hatte, im Uebrigen aber aus zwei Körpern

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 337.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 257.

bestand, von denen der eine ein Kohlenwasserstoff ist, welcher aus nachher anzuführenden Gründen Valyl genannt worden ist, und der andere wahrscheinlich valeriansaures Valyloxyd ist. Wird daher das rohe Oel mit einer Lösung von Kali in Alkohol gekocht, so geht zuerst das Gas weg, dann wird das valeriansaure Valyloxyd, welches wie ein Oel auf den Boden des Gefässes liegt, zersetzt, und wenn hierauf die Alkohollösung mit vielem Wasser verdünnt wird, so scheidet sich an der Oberfläche ein ätherisches Oel ab. Dieses letztere Oel, welches nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren bei + 108° siedet, ist das Valyl, welches durch eine neue Rectification, bei der man nur ⅔ von dem zuerst Uebergehenden auffängt, gereinigt wird. Dieser Körper ist eine farblose, klare, angenehm riechende Flüssigkeit, welche etwas brennend schmeckt und sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether auflöst, während sie in Wasser unlöslich ist. Sie siedet bei + 108°, verbrennt mit leuchtender Flamme, löst etwas Chlorcalcium auf, und hat nach Versuchen 0,694 specif. Gewicht bei + 18°, und ihr Gas wiegt ebenfalls nach Versuchen 4,053. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^8	84,1	84,0	84,2
H^9	15,9	15,8	15,9,

was der Formel C^8H^9 entspricht oder gerade dem Kohlenwasserstoff, welcher in Verbindung mit 1 Atom Oxalsäure die Valeriansäure bildet, und welcher in Folge dieser Verhältnisse *Valyl* genannt worden ist. Ohne sich in die Frage einzulassen, ob das Valyl das Radical von einem dem Methyl-, Aethyl- und Amyl-Verbindungen entsprechenden Alkohol ausmacht,

bemerkt Kolbe, dass das berechnete specif. Gewicht des Gases von diesem Körper, mit einer solchen Hypothese übereinstimme, weil, wenn 4 Volumen Kohlenstoffgas und 9 Volumen Wasserstoffgas sich zu 1 Volum condensirt hätten, das berechnete specif. Gewicht = 3,9387 werde, eine Zahl, welche wenig von der gefundenen abweiche. Das Valyl wird wenig von gewöhnlicher Salpetersäure und von einem Gemisch von saurem chronsaurem Kali mit Schwefelsäure angegriffen. Rascher wird es durch rauchende Salpetersäure oxydirt, besonders wenn man noch Schwefelsäure hinzusetzt, und dabei scheinen dann Buttersäure oder vielmehr ein Gemisch von Buttersäure und Nitrobuttersäure gebildet zu werden. Chlor wirkt im Dunklen nicht auf Valyl ein, aber unter Mitwirkung von Licht geschieht dieses, und unter Abscheidung von Wasserstoff wird eine Flüssigkeit gebildet, welche durch noch mehr Chlor zähe und fast fest wird. Brom wirkt eben so darauf ein aber etwas schwächer. Das Valyl löst Jod ohne Zersetzung auf, aber mit Schwefel scheint es sich nicht zu vereinigen. Die Zersetzung der Valeriansäure in Valyl und Kohlensäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas erklärt sich leicht auf folgende Weise:

$$\dot{H} + (C^8H^9)\dddot{C} = C^8H^9 + 2\ddot{C} + H,$$

und die Entstehung einer Sauerstoff-haltigen Einmischung in dem Valyl-haltigen Oel, welches durch die elektrolytische Zersetzung der Valeriansäure abgeschieden wird, lässt sich leicht dadurch erklären, dass sich an dem positiven Pole gleichzeitig auch ein wenig Valyloxyd bildet und mit da frei gemachter Valeriansäure vereinigt. Das auf diese Weise gebildete valeriansaure Valyloxyd veranlasst nachher bei der Reinigung des rohen Oels mit Kali die Bildung

von valeriansaurem Kali, aber das Valyloxydhydrat, welches dabei abgeschieden werden muss, hat Kolbe nicht isoliren können, was er der geringen Menge zuschreibt, die davon entstanden war. Inzwischen hat er durch Analyse des rohen Oels und durch Annahme, dass der dabei gefundene Gehalt an Sauerstoff darin einem Gehalt an valeriansaurem Valyloxyd = $C^8H^9O + (C^8H^9)\ddot{\bar{C}}$ angehöre und dass der Sauerstoff-freie Theil davon Valyl sei, so übereinstimmende, berechnete und gefundene Resultate erhalten, dass man dieser Erklärung nur völliges Vertrauen schenken kann.

Das Gas, welches gleichzeitig mit der Kohlensäure von dem positiven Pole entwickelt wurde, reinigte Kolbe dadurch, dass er es stark abgekühlt zuerst durch Alkohol, dann durch Wasser, hierauf durch concentrirte Kalilauge und zuletzt durch Kalihydrat leitete. Durch Analyse des mit 72,2 Procent gemengten, riechenden, Kohlenstoff-haltigen Gases, woraus das riechende Gas durch Schwefelsäure absorbirt wurde, fand Kolbe, dass das riechende Gas ein Kohlenwasserstoff ist, welcher dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie der von Faraday zuerst entdeckte und von Berzelius *Ditetryl* = C^2H^2 benannte Kohlenwasserstoff. Lässt man Chlor im Dunklen auf überschüssiges Ditetrylgas einwirken, so vereinigt es sich damit allmälig unter schwacher Erwärmung zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche durch nach einander folgende Waschungen mit alkalischem Wasser und reinem Wasser, nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium und nach zweimaliger Rectification einen Siedepunkt von + 123° hatte, und sich nicht in Wasser löste, aber leicht in Alkohol und in Aether. Sie roch ätherartig, schmeckte süss- Ditetryl.

lich und sehr ähnlich dem Elaylchlorür, verbrannte mit leuchtender und russender Flamme, hatte bei + 18° ein specif. Gewicht von 1,112, und das Gas derselben zeigte ein specif. von 4,426. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Aequivalente.	Berechnet.
C	38,2	4—8	37,8
H	6,8	4—8	6,3
Cl	55,5	1—2	55,9,

wonach Kolbe dieselbe mit den beiden zur Wahl gestellten Formeln C^4H^4Cl und $C^8H^8Cl^2$ repräsensirt. Nimmt man die letztere Formel an, so haben sich die darin eintretenden Aequivalente zu 4 Volumen condensirt, und das danach berechnete specif. Gewicht für das Gas wird dann = 4,3837. Kocht man dieses Ditetrylchlorür mit einer Kalilösung in Alkohol, so schlägt sich Chlorkalium nieder, während eine sehr flüchtige Chlorverbindung aufgelöst bleibt, deren Zusammensetzung von Kolbe = C^8H^7Cl vermuthet wird. — Bei der Einwirkung des Chlors auf das Ditetrylgas bilden sich, selbst auch wenn dieses Gas im Ueberschuss vorhanden ist, immer kleinere Quantitäten von anderen Chlor-reicheren Verbindungen, welche einen höheren Siedepunkt haben als das angeführte Ditetrylchlorür, aber diese konnten noch nicht vollständig von einander getrennt und für sich genauer studirt werden. Um die Formel $C^8H^8Cl^2$ für das analysirte und bei + 123° siedende Ditetrylchlorür wahrscheinlicher als die andere = C^4H^4Cl zu machen, führt Kolbe an, dass dabei Kopp's Erfahrung als Leitfaden dienen könne, nach welcher bekanntlich der Siedepunkt für jedes Atom C^2H^2 um 19° höher steige. Betrachtet man nämlich Elaylchlorür = C^4H^4Cl und das Ditetrylchlorür = $C^8H^8Cl^2$, so unterscheiden

sich beide von einander durch $2C^2H^2$; und da sich die beobachteten Siedepunkte derselben ebenfalls um nahe zu 38° unterscheiden, so würde dieser Umstand die Frage entscheiden. Inzwischen dürften in einem solchen Falle die Elaylverbindungen, für welche bis jetzt ein anderes Atomgewicht angenommen worden ist, einer vergleichenden Prüfung unterworfen werden müssen.

Kolbe theilt nun die oxydirende Einwirkung des galvanischen Stroms bei der Zersetzung des valeriansauren Kalis in folgende drei Processe:

1) In die Zersetzung der Valeriansäure in Valyl und in Kohlensäure:

$$\dot{H} + (C^8H^9)\ddot{C} + O = C^8H^9 + 2\ddot{C} + \dot{H}$$

Valeriansäurehydrat. Valyl.

2) In die Zersetzung des Valyls in Ditetrylgas und in Wasser:

$$C^8H^9 + O = 2C^4H^4 + \dot{H}$$

Valyl. Ditetryl.

3) In die Oxydation des Valyl's zu Valyloxyd und dessen Vereinigung im Bildungsmomente mit Valeriansäure:

$$C^8H^9 + O + (C^8H^9)\ddot{C} = C^8H^9O + (C^8H^9)\ddot{C}$$

Valyl. Valeriansäure. Valeriansaures Valyloxyd.

Ohne specieller die Zahlen-Resultate anzugeben, hat Chancel [1]) einige Resultate seiner Untersuchungen über die Destillationsproducte von benzoësaurem Kalk mitgetheilt. Er gibt an, dass er dabei den flüssigen Körper $= C^{13}H^5O$, d. h. Benzon, welcher nach einigen Chemikern dabei gebildet werden soll, nicht habe hervorbringen können, sondern er behauptet, dass das Destillat ein Gemisch von mehreren Körpern

Destillation des benzoesauren Kalks.

1) Compt. rend. XXVIII, 83. — Revue scientif. XXXIV. 87.

sei, worunter sich ein krystallisirbarer befinde, und dass sich während der ganzen Operation brennbare Gase entwickelten. Der benzoesaure Kalk wird im schwachen Rothglühen zersetzt, es geht dabei ein braunes Liquidum über, welches schwerer als Wasser ist. Da Chancel durch eine wiederholte Destillation die in dem Destillate vorhandenen flüssigen Körper, unter denen auch das flüssige Benzin (= Phène) auftritt, nicht von einander trennen und völlig reinigen konnte, so richtete er sein Augenmerk auf den krystallisirbaren Körper, und er gibt an, dass dieser Naphtalin sei. Durch Behandeln des Destillats mit concentrirter Salpetersäure werden, wenn die Einwirkung nicht zu lange fortgesetzt wird, nach Chancel nur die übrigen Körper zerstört, worauf sich, wenn man die Lösung mit Ammoniumsulfhydrat versetzt, goldgelbe Krystalle nach einigen Tagen daraus absetzen, welche keinen Stickstoff enthalten. Dieselben Krystalle werden auch erhalten, wenn man das ursprüngliche Destillat mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und die Flüssigkeit nach einigen Tagen mit Wasser vermischt, worauf sich dann die Krystalle absetzen, welche man durch Umkrystallisiren mit einem Gemisch von Alkohol und Aether weiter reinigt. Sie werden auch erhalten, wenn man das Destillat rectificirt und einige Wochen lang sich selbst überlässt, und man reinigt die dabei sich absetzenden Krystalle durch Krystallisirung mit einem Gemisch von Alkohol und Aether. Diese Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung wie das früher genannte Benzon = $C^{13}H^{5}O$. Aber Chancel glaubt, dass alle Elemente darin verdoppelt werden müssten, und er nennt

Benzophenon. sie daher *Benzophenon*, welche Benennung auf das Verhalten hindeutet, dass diese Krystalle, wenn man

sie bei + 260° mit Kalihydrat behandelt, nur Benzoesaures Kali und Benzin (= Phène) hervorbringen:

$$C^{26}H^{10}O^{2} + \dot{K}\dot{H} = \dot{K}C^{14}H^{5}O^{3} + C^{12}H^{6}.$$

Das Benzophenon ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und leicht löslich in Aether. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aether schiesst es in grossen, durchsichtigen, geraden Prismen an. Es schmilzt bei + 46° zu einem dicken Oel, aber es erstarrt dann erst wieder beim Schütteln, und bei + 315° destillirt es unverändert über. Das Gas desselben verbrennt mit leuchtender Flamme. Es hat einen angenehmen ätherartigen Geruch. In der Kälte wird es von Schwefelsäure und Salpetersäure unverändert aufgelöst, aber in der Wärme verwandelt es sich durch rauchende Salpetersäure in einen dicken ölartigen Körper, welcher lange Zeit flüssig bleibt, aber nach einem Zusatz von Aether ein krystallinisches und etwas gelbes Pulver absetzt, zusammengesetzt nach der Formel $C^{26}H^{8}N^{2}O^{5}$, welches Chancel in Folge der von ihm dafür aufgestellten Formel und seiner theoretischen Ansichten *Benzophenon binitrée* nennt. Im Vorbeigehen bemerkt Chancel, dass das Alkali, welches er in Gesellschaft mit Laurent entdeckt und Flavin genannt habe, und welches nach der Formel $C^{28}H^{12}N^{2}O$ zusammengesetzt sei, wahrscheinlich ein Derivat von diesen Benzophenon binitrée wäre. Ich übergehe hier einige Betrachtungen, welche Chancel in Folge des Umstandes anstellt, dass zwischen der gleichzeitigen Bildung von Benzin (Phéne) ausser Benzoesäure und Salpetersäure oder Schwefelsäure ein gewisser Zusammenhang stattfindet, je nachdem sich die Elemente von Wasser zu denen von Benzophenon, Nitrobenzid und Sulfobenzid hinzuaddiren. Benzophenon binitrée.

Chancel gibt an, dass er bei der Destillation des Neuer Kohlenwasserstoff.

benzoesauren Kalks kein Naphtalin erhalten habe, dass es ihm aber geglückt sei, zwei andere Kohlenwasserstoffe zu isoliren, von denen der eine leicht krystallisirt und bei + 92° schmilzt, wogegen der andere schwieriger krystallisirt, bei 65° schmilzt, und schwierig von Alkohol und Aether aufgelöst wird. Dieser letztere hat einen angenehmen Geruch, und er ist identisch mit dem, welcher durch Erhitzen von benzoësaurem Ammoniumoxyd mit kaustischem Baryt in der Rothglühhitze erhalten wird, und welcher auch namentlich in grösseren Quantitäten durch Destillation eines Gemisches von benzoësaurem Kali und Kalikalk erhalten wird.

In einer späteren Abhandlung zeigt Chancel[1]) an, dass wenn man benzoësaures Ammoniumoxyd über glühenden kaustischen Baryt leitet, sich Benzoënitril und ein wenig von einem festen krystallinischen Körper bildet, welcher letztere nach der Umkrystallisation mit Alkohol in farblosen Blättern erhalten wird, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen lassen und dabei angenehm riechen. Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet nach Naphtalin.
Kohlenstoff	93,9	93,75
Wasserstoff	6,4	6,25,

welche zeigen, dass es ein dem Naphtalin nahe verwandter Körper ist, der aber damit doch nicht identisch sein soll. Mit Brom gibt dieser Kohlenwasserstoff eine krystallisirende Verbindung.

Benzoësalpetersaure Verbindungen. Derselbe Chemiker[2]) hat sich auch mit Untersuchungen über die Nitroverbindungen beschäftigt, welche der Benzoëreihe und deren Derivaten angehören.

1) Revue scientif. XXXIV, 117.
2) Revue scientif. XXXIV, 177. Compt. rend. XXVIII, 293.

Benzoësalpetersaures Aethyloxyd wird am besten nach Kopp's Methode auf die Weise bereitet, dass man Chlorwasserstoffsäuregas in eine siedende Lösung der Benzoësalpetersäure in Alkohol einleitet, worauf sich die Flüssigkeit, nachdem der Alkohol einem Theil nach davon weggedunstet worden ist, in 2 Schichten theilt, wovon die untere die in Rede stehende Aetherart ist, welche nach dem Erkalten bald erstarrt. Man reinigt diesen Aether durch Waschen mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron und darauf mit Wasser. Dann wird er mit einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt, wobei er in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, rhombischen, schiefwinkligen Prismen anschiesst. Er ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, riecht angenehm, schmeckt kühlend und etwas bitter, schmilzt bei + 42° und kocht ungefähr bei + 298°. Durch kaustisches Kali wird er leicht in Alkohol und in Benzoësalpetersäure zersetzt. Die Zusammensetzung wurde folgendermassen gefunden: Benzoësalpetersaures Aethyloxyd.

	Gefunden.		Berechnet.
C^{18}	55,16	55,20	55,39
H^{9}	4,94	4,70	4,61
N	7,30	—	7,18
O^{8}	—	—	32,32

was mit der Formel $C^4H^5O + C^{14}H^4O^3\ddot{N}$ übereinstimmt.

Benzoësalpetersaures Methyloxyd wird auf ähnliche Weise wie das vorhergehende bereitet. Es krystallisirt in kleinen, weissen, fast durchsichtigen, geraden aber schiefwinkligen Prismen. Es riecht gewürzhaft, schmeckt kühlend, schmilzt bei + 70° und kocht bei + 279°. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus: Benzoësalpetersaures Methyloxyd.

	Gefunden.		Berechnet.
C^{16}	53,00	52,83	53,04
H^7	3,88	3,99	3,86
N	7,87	—	7,73
O^8	—	—	36,37

was der Formel $C^2H^5O + C^{14}H^4O^2\ddot{N}$ entspricht.

Nitrobenzamid. *Nitrobenzamid* wird am besten dargestellt, wenn man die Lösung des benzoësauren Aethyloxyds in Alkohol mit so viel flüssigem Ammoniak versetzt, dass der Aether dadurch völlig ausgefällt wird, worauf sich das Nitrobenzamid in einigen Tagen vollständig daraus abscheidet. Dieser Körper löst sich wenig in kaltem aber mehr in warmem Wasser, dagegen sehr leicht in Aether, Alkohol und in Holzgeist. Aus seinen Lösungen schiesst er in gypsähnlichen Tafeln an. Er schmilzt über + 100° und krystallisirt beim Erkalten. Beim Erhitzen mit Ammoniak entwickelt er Ammoniak, während benzoësalpetersaures Kali gebildet wird. Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{14}	50,7	50,3	50,6
H^6	3,7	3,8	3,6
N^2	17,0	16,8	16,9
O^6	—	—	28,9

welche der Formel $NH^2 + C^{14}H^4O^2\ddot{N}$ entsprechen.

Zersetzung der benzoësauren Salze durch Chlor. St. Evre[1]) hat sich mit dem Studium gewisser chlorhaltiger Verbindungen, welche von der Benzoësäure herstammen, beschäftigt. Leitet man Chlor in eine kalte alkalische Wasserlösung von benzoesaurem Kali (z. B. 60 Grammen Benzoësäure, 200 Grammen Kalihydrat und 300—350 Grammen Wasser), so färbt sich die Lösung allmälig, grüngelb, grün, dann wieder gelb,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 484.

und hierauf setzt sich ein grauer krystallinischer Niederschlag daraus ab. Während der Operation, welche für die angeführten Gewichts-Quantitäten ungefähr 2 Tage dauert, entwickelt sich fortwährend Kohlensäuregas. Der gebildete Niederschlag besteht aus chlorsaurem Kali und dem Kalisalz von einer neuen Säure. In der Lösung bleibt benzoësaures Kali und Chlorkalium. Vermischt man dann die Masse mit ihrer halben Volummenge Wasser, und wird die Flüssigkeit darauf nach gelindem Erwärmen mit Kohlensäure und sehr wenig Chlorwasserstoffsäure gesättigt, so löst sich der Niederschlag wieder auf, wenn man die ganze Masse bis zum Sieden erhitzt, und dann setzt sich ein ölartiger Körper daraus ab, welcher bei + 115° schmilzt, eine gelbliche Farbe hat, und schwerer als Wasser ist. Der auf diese Weise erhaltene rohe Körper ist dem grössten Theile nach eine neue Säure, welche durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von Benzoësäure gereinigt wird, worauf man ihn noch weiter reinigt durch Umkrystallisationen mit Alkohol oder mit Alkohol und Aether. Diese neue Säure, welche *Chlorniceinsäure* genannt worden ist, bildet blumenkohlähnlich zusammengruppirte, prismatische Krystalle, schmilzt bei + 150° und kocht bei + 250°, ohne sich zu zersetzen. Sie besitzt, gleichwie gewöhnlich Chlorverbindungen, einen durchdringenden Geruch, und bei der Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus: Chlorniceinsäure.

	Gefunden.					Berechnet.
C^{12}	49,72	51,51	50,09	—	50,06	50,00
H^{5}	2,87	3,70	3,50	—	3,39	3,47
Cl	23,80	23,54	23,73	23,72	24,15	24,30 [1])
O^{4}	23,61	21,25	21,68	—	22,40	22,23,

1) St. Evre nimmt Cl = 437,5.

was mit der Formel $C^{12}H^4ClO^3 + \dot{H}$ übereinstimmt. Behandelt man die Chlorniceinsäure mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich ein neuer saurer Körper, der mit Baryt ein lösliches Salz bildet, welches nach Saint-Evre's Vermuthung von $\dot{B}a\dot{H}C^{12}H^4ClO^5\bar{S}^2$ ausgemacht wird.

Chlorniceinsaures Silberoxyd, $= \dot{A}gC^{12}H^4ClO^3$, schlägt sich beim Vermischen der Alkohollösungen in weissen Flocken nieder, die nach dem Waschen beim Trocknen krystallinisch werden. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{12}	29,22	29,19	28,68
H^4	2,08	2,03	1,59
Cl	—	—	13,94
O^4	—	—	12,77
Ag	43,31	43,11	43,02

Chlorniceinsaure Baryterde, $= \dot{B}aC^{12}H^4ClO^3$ zufolge der Bestimmung von C, H und Ba darin, ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich wenig in Wasser auflöst, aber ziemlich leicht in warmem Alkohol. Dieses Salz wird beim Erhitzen zersetzt und dabei werden zwei Kohlenwasserstoffe, ein fester und ein flüssiger gebildet.

Chlorniceinsaures Ammoniumoxyd, $= N\dot{H}^4C^{12}H^4ClO^3$ nach der Bestimmung von C, H und N darin, wird erhalten, wenn man die Lösung der Säure in Alkohol mit Ammoniak sättigt. Es krystallisirt in breiten glimmerähnlichen Blättern, welche im Licht leicht braun werden. Im reinen Zustande schmilzt das Salz ohne sich zu verflüchtigen.

Chorniceinsaures Aethyloxyd wird am besten durch Mitwirkung von Chlorwasserstoffsäuregas bereitet, wo-

von man es dann durch Destillation über Bleioxyd befreit. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei + 10° ein specif. Gewicht von 0,981 hat, und welche zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{16}	55,99	55,98	55,87
H^{9}	5,21	5,20	5,23
Cl	—	—	20,34
O^{4}	—	—	18,56,

was der Formel $C^4H^5O + C^{12}H^4ClO^3$ entspricht.

Chlorniceinamid bildet sich leicht, wenn man die Lösung des chlorniceinsauren Aethyloxyds in Alkohol mit Ammoniak vermischt und ruhig stehen lässt, worauf sich das Amid nach einiger Zeit und nach dem Verdunsten der Flüssigkeit in fettglänzenden Blättern auskrystallisirt, welche bei + 108° schmelzen, und bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden.			Berechnet.
C^{12}	50,54	50,47	—	50,34
H^{7}	4,30	4,24	—	4,19
Cl	—	—	—	24,47
N	9,48	9,25	9,58	9,79
O^{2}	—	—	—	11,21,

was der Formel $NH^2 + C^{12}H^4ClO^2$ entspricht.

Behandelt man die Chlorniceinsäure mit rauchender Salpetersäure, so wird sie heftig davon angegriffen, indem sich ein neuer Körper in fettglänzenden Blättern absetzt, welche sich in Alkohol auflösen, und welche in Folge der damit ausgeführten vollständigen Analysen von *Chlorniceinsalpetersäure* ausgemacht werden, deren Zusammensetzung der Formel $C^{12}H^4ClO^3\ddot{N}$ entspricht. Aus der Mutterlauge von dieser Säure krystallisirt nach weiterem Verdunsten ein anderer

Chlorniceinsalpetersäure.

Körper in langen weissen Nadeln, welcher ganz anders und nach vollständigen Analysen so zusammengesetzt ist, dass er durch die Formel $C^{10}\bar{H}^{4}\bar{Cl}O^{3}\ddot{\bar{N}}$ ausgedrückt wird, wodurch er sich von der vorhergehenden Säure durch 2 Atome Kohlenstoff unterscheidet, welche aus dieser ausgetreten und wahrscheinlich in Gestalt von Kohlensäure weggegangen sind. Die analysen des chlorniceinsalpetersauren Aethyloxyds haben jedoch ausgewiesen, dass die Zusammensetzung dieser Säure der Formel $C^{12}\bar{H}^{3}\bar{Cl}O^{2}\ddot{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}$ entspricht, und dass sie also im freien Zustande 1 Atom Wasser enthält, weil diese Aetherart, welche in farblosen Blättern krystallisirt, bei der Analyse die folgenden Resultate gab:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{16}	43,75	44,28
$\bar{H}^{8}$	3,74	3,68
$\bar{Cl}$	15,78	16,12
$\bar{N}$	7,69	6,44
O^{8}	31,14	29,53,

welche mit der Formel $C^{4}\bar{H}^{5}O + C^{12}\bar{H}^{5}\bar{Cl}O^{2}\ddot{\bar{N}}$ übereinstimmen.

Chlornicen. Wird die Chlorniceinsäure mit einem Ueberschuss von kaustischem Kalk oder kaustischem Baryt destillirt, so geht zuerst eine etwas braun gefärbte Flüssigkeit über, worauf die Destillation aufhört; wird sie aber dann mit einem stärkeren Feuer fortgesetzt, so condensirt sich in dem Retortenhalse ein festes citronengelbes Product, und in der Retorte bleibt ein kohliger Rückstand und Chlorcalcium. Dieses letztere Destillat ist ein Kohlenwasserstoff, welcher in grösserer oder geringerer Quantität Chlor-haltig ist, während das in niedriger Temperatur überge-

bende Destillat hauptsächlich von einem Chlor-halti-gen Kohlenwasserstoff ausgemacht wird, welcher, da er sich in höherer Temperatur durch Einwirkung der Luft verändert, von Benzin dadurch befreit werden muss, dass man ihn in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoffgas bis zu + 90° erhitzt und darauf bei + 290° bis 295° abdestillirt, in welcher Temperatur er dann grösstentheils übergeht, mit Zurücklassung von einer festen Masse und eines neuen durch den Zutritt der Luft gebildeten Körpers. Der auf diese Weise hervorgebrachte Körper ist *Chlornicén* genannt worden. Er ist eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, die sich in der Luft bald verändert und färbt, und welche bei + 10° ein specif. Gewicht von 1,141 hat. Sie kocht bei + 292 bis 294°, und hat in Gasform ein specif. Gewicht von 9,705, während mit der Annahme, dass sich die Volumina zur Hälfte condensirt haben, das Berechnete = 6,98 ist. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.					Berechnet.
C^{10}	61,06	60,76	60,55	60,64	60,53	60,0
H^{5}	5,78	5,43	5,66	5,40	5,35	5,0
Cl	34,61	34,72	34,76	24,72	34,64	35,0.

Nitrochlornicén.

Kocht man das Chlornicén mit rauchender Salpetersäure, so wird es mit Heftigkeit davon angegriffen, und setzt man dann 36 procentigen Spiritus hinzu, so löst sich der neu gebildete Körper, welcher *Nitrochlornicén* genannt worden ist, auf mit einer gleichzeitig gebildeten harzartigen Masse, und da diese harzige Masse in Alkohol weit schwerer löslich ist als das Nitrochloricén, so kann dieses durch einige Umkrystallisationen mit Alkohol rein erhalten werden, in welchem Zustande dasselbe dann lange,

seideglänzende und etwas gelbgefärbte Nadeln bildet, welche in Alkohol und in Aether unlöslich sind, und bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden.			Berechnet.
C^{10}	40,87	40,96	—	41,37
H^{4}	2,68	2,98	—	2,75
N	8,65	8,59	8,77	9,65
Cl	24 42	23,75	—	24,13
O^{4}	23,38	23,72	—	22,10

Chlornicin-Ammoniak.

was mit der Formel $C^{10}H^{4}ClO\ddot{N}$ übereinstimmt. Löst man dieses Nitrochlornicén in Alkohol auf und leitet nach einem Zusatz von Alkohol Schwefelwasserstoff hinein, so nimmt die Flüssigkeit eine ins Violette sich ziehende hyacinthrothe Farbe an, und wiederholt man das Einleiten des Schwefelwasserstoffs so weit, dass sich noch nichts absetzt, so erhält man, wenn nun die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit schwacher Chlorwasserstoffsäure behandelt und die Flüssigkeit filtrirt wird, ein goldgelb gefärbtes Liquidum, worin das Salz einer neuen Base enthalten ist, welche St. Evre *Chlornicin* genannt hat, die aber nach unserer Benennungsweise *Chlornicin-Ammoniak* genannt werden muss. Diese Base schlägt sich nieder, wenn man die Lösung des Chlornicin-Chlorammoniums mit Ammoniak vermischt, in Gestalt von braunen Flocken, die sich in einem Ueberschuss von Wasser auflösen. Die Zusammensetzung wurde folgendermaassen gefunden:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{10}	51,54	52,18
H^{6}	5,61	5,21
Cl	29,58	30,43
N	13,39	12,18,

was mit der Formel $\mathrm{NH^5} + \mathrm{C^{10}H^5Cl} = nic_{\mathrm{Cl}}\mathrm{Ak}$ übereinstimmt.

Das Chlornicin-Chlorammonium krystallisirt in feinen prismatischen und etwas gelben Nadeln, die sich zu 3 und 3 um ein Centrum gruppiren. Es löst sich leicht in Wasser und die Lösung färbt sich sowohl in der Luft als auch in einem verschlossenen Gefässe durch Sonnenlicht bald braun, indem es zersetzt wird. Die Lösungen der Salze dieser Base werden sowohl durch die Chloride von Platin und Quecksilber als auch durch Gerbsäure gefällt. Das Chlornicin-Chlorammonium wurde bei einer vollständigen Analyse nach der Formel $\mathrm{C^{10}H^7Cl^2N} = nic_{\mathrm{Cl}}\mathrm{AmCl}$ zusammengesetzt gefunden. Das Chlornicinammonium-Platinchlorid wurde nach einer ebenfalls vollständigen Analyse nach der Formel $nic_{\mathrm{Cl}}\mathrm{AmCl} + \mathrm{PtCl^2}$ zusammengesetzt gefunden. Es schlägt sich körnig und dunkelgelb gefärbt nieder, und ist ein wenig in Aether löslich. Das essigsaure Chlornicin-Ammoniumoxyd $= nic_{\mathrm{Cl}}\dot{\mathrm{Am}}\bar{\mathrm{A}}$, ist ebenfalls vollständig analysirt worden. Es wird erhalten, wenn man ein Chlornicin-Ammoniak, welches nach der Fällung so rasch wie möglich ausgewaschen und unter der Luftpumpe im Dunklen rasch ausgetrocknet worden ist, in Essigsäure auflöst und die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure an einen dunklen Ort verdunstet. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen, ist schwach gelblich, und verändert sich leicht durch Feuchtigkeit und durch den Zutritt der Luft.

Im Vorhergehenden ist angeführt worden, dass Paranicén.
bei der Destillation der Chlornicinsäure mit einem Ueberschuss von Baryt oder Kalk in höherer Tempe-

ratur ein Chlor-freier Körper gebildet werde. Derselbe ist *Paranicén* genannt worden. Er ist fest, citronengelb, besitzt einen starken Geruch und Geschmack, löst sich in Alkohol und in Aether auf, und krystallisirt in grossen Blättern. Von anhängendem Chlornicén wird er dadurch gereinigt, dass man ihn zwischen Löschpapier presst und dann in der Rothglühhitze über kaustischen Kalk sublimirt. Er hat 1,24 specif. Gewicht, kocht bei + 365° und das Gas davon hat 4,79 specif. Gewicht, was voraussetzt, dass sich die einfachen Atomenvolumen wenn die Formel = $C^{20}H^{12}$ ist, zu $\frac{1}{4}$ condensirt haben, wonach das berechnete specif. Gewicht = 4,62 sein würde. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.					Berechnet.
C^{20}	87,84	90,96	90,84	90,40	90,90	90,90
H^{12}	6,08	8,96	9,07	9,09	9,05	9,10,

woraus entweder $C^{20}H^{12}$ oder $C^{10}H^{6}$ oder $C^{5}H^{3}$ als Formel dafür hervorgeht.

Nitroparanicén. Das Paranicén wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen und dabei aufgelöst, und beim Erkalten schiessen aus der Lösung nadelformige Krystalle von einen neuen Körper an, welcher *Nitroparanicén* genannt worden ist. Dieser Körper ist in Alkohol und in Aether löslich, und wird durch wiederholte Umkrystallisationen damit von einem eingemengten Harz befreit. Die Zusammensetzungsformel des Nitroparanicéns ist = $C^{20}H^{11}NO^{4}$, oder vielleicht richtiger = $C^{20}H^{11}O\ddot{N}$, indem darin durch die Analyse gefunden wurden:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{20}	67,64	67,62	67,79
H^{11}	5,88	5,86	6,21
N	8,16	8,07	7,91
O^{4}	18,32	18,45	18,09.

Behandelt man dieses Nitroparanicéin auf dieselbe Weise, wie das Nitrochlornicéin, mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff, so erhält man ein neues Alkaloid, welches *Paranicin* genannt worden ist, aber welches ich Paranicin-Ammoniak nennen will. Es schlägt sich aus seiner Lösung in Chlorwasserstoffsäure, wenn man sie mit Ammoniak vermischt, in Gestalt von hellgelben Flocken nieder, welche in Wasser unlöslich sind, sich aber in Aether auflösen. Verdunstet man die Lösung des frisch gefällten Paranicins in Aether, so verwandelt sie sich in ein ambragelbes Oel, welches in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslich ist und daraus durch Ammoniak in schneeähnlichen Flocken niedergeschlagen wird, die sich leicht in kaltem Aether auflösen, aber aus diesem beim Verdunsten in fester Form zurückbleiben, ohne vorher den intermediären Zustand anzunehmen. Diese Base wurde zusammengesetzt gefunden aus: Paranicin-Ammoniak.

	Gefunden.		Berechnet.
C^{22}	81,30	81,38	81,63
H^{15}	8,85	8,79	8,84
N	9,51	—	9,53,

was mit der Formel $C^{20}H^{15}N$ = *pnic*Ak übereinstimmt.

Paranicin-Chlorammonium = *pnic*AmCl ist vollständig analysirt worden. Es bildet kleine octaëdrische Krystalle, die sich auch in kaltem Wasser lösen. Es verändert sich in der Luft, durch Wärme und durch Licht, wiewohl nicht so leicht, wie das Chlornicein-Chlorammonium.

Paranicinchlorammonium-Platinchlorid = *pnic*AmCl + $PtCl^2$ ist ebenfalls vollkommen analysirt worden. Es schlägt sich krystallinisch nieder und ist nur wenig in Aether löslich.

Paranicin-Ammoniak gibt mit Salpetersäure, Es-

sigsäure und Oxalsäure lösliche und krystallisirbare Verbindungen, die aber nicht genauer untersucht worden sind.

Stickstoffhaltige Derivate von Benzin.

Laurent und Gerhardt[1]) haben stickstoffhaltige Derivate vom Benzin (Benzol, Phéne) untersucht. Als Mitscherlich das Stickstoffbenzid $= C^{12}H^5N$ entdeckte, zeigte es sich nur durch den Mangel an Sauerstoff in seiner Zusammensetzung von dem Nitrobenzid $= C^{12}H^5NO^4$ verschieden. Seine Bildung durch Destillation des Nitrobenzids mit einer Lösung von Kali in Alkohol blieb jedoch unerklärt, bis Hoffmann die Vermuthung aussprach, dass gleichzeitig mit den Beständtheilen des Alkohols auch Anilin gebildet werden dürfte:

$$2C^{12}H^5NO^4 + C^4H^6O^2 + 2\dot{K} = C^{12}H^5N + C^{12}H^7N + 2\dot{K}\ddot{C} + 4\dot{H},$$

welche Erklärung aber nicht mit dem übereinstimmte, was die Versuche auswiesen. Zinin[2]) zeigte dann, dass dabei zuerst ein anderer Körper, das Azoxybenzid $= C^{12}H^5NO$, gebildet wird; aber da dieser Körper fast farblos ist, wiewohl er sich aus einer dunkel gefärbten Lösung absetzt, so haben Laurent und Gerhardt die Erklärung in der Bildung desselben mit der Annahme gesucht, dass sich eine andere Portion Azobenzid mit Sauerstoff und mit Wasser vereinige, wodurch ein nach der Formel $C^{12}H^7\ddot{N}O^8$ zusammengesetzter Körper gebildet und in dem Kali aufgelöst erhalten werden müsste, welche Körper aber wiederum die Bildung eines dritten Körpers $= C^{12}H^8O^8$ voraussetzen würde, welchen sie dann mit solchen schwar-

1) Revue scientif. XXXIV, 420.
2) Berzel. Jahresb. XXVI, 808

zen Säuren vergleichen, in welchen Sauerstoff und Wasserstoff in einem solchen Verhältnisse enthalten sind, wie diese Grundstoffe Wasser bilden. Diese Erklärung ist inzwischen eben sowohl wie die frühere durch zukünftige Versuche factisch darzulegen, indem mit den von ihnen angegebenen Lehren wohl Keiner zufrieden sein dürfte.

Kocht man das Azoxybenzid mit Salpetersäure, so erhält man einen gelben, in siedendem Alkohol und Aether wenig löslichen Körper, der sich aber aus diesem Lösungsmitteln in krystallinischen gelben Flocken absetzt, und welcher aus seiner Lösung in Salpetersäure in kleine Nadeln anschiesst. Dieser Körper, welchen Laurent und Gerhardt *Nitroazoxybenzid* nennen, wurde zusammengesetzt gefunden aus: Nitroazoxybenzid.

	Gefunden.	Berechnet.
C^{24}	58,8	59,2
H^{9}	3,6	3,7
N^{5}	16,5	17,3
O^{6}	—	19,8,

was der Formel $C^{24}H^{9}N^{5}O^{6}$ entspricht, wonach aber die Verff. die Formel $C^{24}H^{9}\ddot{N}N^{2}O^{2}$ aufstellen. — Dieses Nitroazoxybenzid wird von einer Lösung von Kali in Alkohol rasch angegriffen und man erhält eine rothbraune Lösung, aus welcher Wasser einen rothgelben Körper niederschlägt, der sich, wenn man ihn mit Alkohol abwäscht, trocknet und in siedendem Terpenthinöl auflöst, aus diesem beim Erkalten in Gestalt eines orangerothen Krystallpulvers wieder absetzt. Es wird dann mit Aether gewaschen, worin es gleichwie in Alkohol fast unlöslich ist. Bei der Analyse dieses neu gebildeten Products, welches aber noch mit ein wenig Terpenthinöl verunreinigt

war, erhielten Laurent und Gerhardt folgende Resultate:

	Gefunden.	Atom.	Berechnet.	Atom.	Berechnet.
Kohlenstoff	70,1	24	70,4	24	68,2
Wasserstoff	4,5	19	4,6	18	4,2
Stickstoff	17,5	5	17,2	6	19,9
Sauerstoff	7,8	2	7,8	2	7,7,

wonach sie die Formel $C^{24}H^{9}N^{5}O^{2}$ als den richtigen Ausdruck dafür betrachten, theils weil die Einmischung von Terpenthinöl nothwendig einen zu grossen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff veranlassen müsse, und theils weil diese Formel das neue Product in dasselbe Verhältniss zum Nitroazoxybenzid stelle, in welchem Azoxybenzid zum Nitrobenzid stehe. Der hier in Rede stehende Körper, welcher noch keinen Namen erhalten hat, wird durch Hitze zersetzt. Bei seiner Bildung entwickelt sich kein Ammoniak. Lässt man aber die Lösung des Kali's in Alkohol längere Zeit einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit schön blau, welche Farbe durch einen Zusatz von Wasser verschwindet.

Wird das Azoxybenzid mit Brom behandelt, so erhält man eine gelbe Verbindung, die sich in Alkohol wenig auflöst, leicht schmilzt und dann beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei der Analyse wurden nur die Gehalte von Kohlenstoff zu 46,7, von Wasserstoff zu 2,7 und von Brom zu 31,9 Procent bestimmt, woraus folgt, dass sie ein Azoxybenzid ist, welches mehr als ein doppelatom Brom enthält, weil in einem solchen Falle 51,9 Proc. Kohlenstoff, 3,2 Proc. Wasserstoff und 28,8 Proc. Brom hätten gefunden werden müssen.

Nitroazobenzid.

Durch Behandlung des Stickstoffbenzids mit Salpetersäure werden zwei neue Verbindungen gebildet.

Die eine davon, welche Laurent und Gerhardt *Nitroazobenzid* nennen, wird erhalten, wenn man das Stickstoffbenzid mit rauchender Salpetersäure übergiesst und das Gemisch gelinde erwärmt, bis die Einwirkung beginnt, worauf man es abkühlen lässt, wobei sie dann in rothen Nadeln daraus anschiesst. Nach dem Abgiessen der sauren Flüssigkeit wäscht man diese Krystalle mit gewöhnlicher Salpetersäure und darauf mit Wasser. Dann kocht man sie mit Alkohol, welcher ein Gemisch von den beiden Producten, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stickstoffbenzid gebildet worden, ungelöst zurücklässt, aber das Nitroazobenzid auflöst und dieses wiederum beim Erkalten in kleinen etwas blattförmigen Nadeln absetzt. Werden diese nun mit Alkohol und Aether gewaschen, so ziehen diese einen ölartigen Körper aus, während das Nitroazobenzid rein zurückbleibt.

Dieses Nitroazobenzid ist blass orangegelb, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Von Alkohol wird es schwieriger als Stickstoffbenzid aber dagegen leichter als Binitroazobenzid aufgelöst. Ausserdem ist es leichter schmelzbar als das letztere. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{24}H^{9}N^{5}O^{4}$, welcher aber Laurent und Gerhardt die Gestalt von $C^{24}H^{9}N^{2}N$ geben. Bei der Analyse fanden sie:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{24}	62,5	63,4
H^{9}	3,9	3,9
N^{5}	18,1	18,5
O^{4}	—	14,2.

Kocht man das Stickstoffbenzid mehrere Minuten lang mit rauchender Salpetersäure, so schiesst aus der gebildeten Flüssigkeit beim Erkalten *Binitroazobenzid* Binitroazobenzid.

an. Dieses wird auf dieselbe Weise gereinigt, wie der vorhergehende Körper, und dann mit siedendem Alkohol oder warmer rauchender Salpetersäure umkrystallisirt, woraus es beim Erkalten in kleinen orangerothen Nadeln anschiesst. Es schmilzt in der Wärme zu einem blutrothen Liquidum und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Vom Alkohol und Aether wird es wenig aufgelöst. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{24}H^{8}N^{4}O^{8}$, welcher aber Laurent und Gerhardt die Gestalt von $C^{24}H^{8}N^{2}\overline{N}^{2}$ geben. Sie fanden darin bei der Analyse:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{24}	52,4	52,9
H^{8}	2,9	2,9
N^{4}	—	21,7
O^{8}	—	22,5.

Diphenin. Wird dieses Binitroazobenzid siedend mit Alkohol und Ammoniumsulfhydrat behandelt, ein Theil des Alkohols abgedunstet, dann Wasser und hierauf ein Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, filtrirt und nun die noch warme Flüssigkeit mit Ammoniak vermischt, so schlägt sich ein neu gebildetes Alkaloid nieder, welches Laurent und Gerhardt *Diphenin* nennen, und welches durch Umkrystallisiren mit Schwefelsäure gereinigt werden kann, womit es ein in kaltem Wasser unlösliches Salz bildet, welches dann mit Wasser gewaschen, in siedendem und mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzten Wasser aufgelöst und nun mit Ammoniak ausgefüllt wird.

Dieses Diphenin ist gelb gefärbt, löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit rother Farbe auf, und wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{24}	67,0	67,9
H^{12}	5,8	5,7
N^{4} (Verlust)	27,2	26,4

wonach Laurent und Gerhardt dasselbe mit der Formel $C^{24}H^{12}N^{4}$ repräsentiren, welche mit der Annahme, dass es ein gepaartes Ammoniak ist, das Ansehen von $NH^{3} + C^{24}H^{9}N^{3}$ bekommt, gleichwie sie auch das dunkel carmoisinfarbige Platindoppelsalz, worin sie 9,4 Proc. N und 30,5 Proc. Pt fanden (während die Rechnung 9,0 Proc. N und 31,6 Proc. Pt gibt), mit der Formel $C^{24}H^{12}N^{4} + 2HCl + 2PtCl^{2}$ ausdrücken. Aber ich sollte doch glauben, dass die Anzahl der Elemente in diesen beiden Formeln auf die Hälfte herabgesetzt werden müsse, wodurch die Formel für das neue Alkaloid $= C^{12}H^{3}N^{2} + Ak$ und die für das Platindoppelsalz $= C^{12}N^{3}N^{2}$ $AmCl + PtCl^{2}$ werden würde.

In Bezug auf diese Versuche gehen Laurent und Gerhardt in einige theoretische Speculationen ein, und stellen zuletzt folgende Gesetze auf: 1) Wenn aus einem Kohlenwasserstoff H austritt und durch N, Ṅ oder N̈ ersetzt wird, so fährt der neue Körper fort, neutral zu bleiben, gleichwie es der ursprüngliche Kohlenwasserstoff war. 2) Wird dagegen in einem Kohlenwasserstoff das H durch NH^{2} ersetzt, so geht der neu gebildete Körper in ein Alkoloid über. 3) Vereinigt sich ein Kohlenwasserstoff oder ein davon abstammendes Product mit Sauerstoff, ohne dass dabei eine Substitution stattfindet, so wird eine Säure gebildet.

Stickstoffhaltige Derivate der Phanolsäure.

Laurent und Gerhardt [1]) haben einige der Verbindungen untersucht, welche auf Kosten der Phanolsäure (Carbolsäure, Phensäure, Hydrat der Phenyle) gebildet werden, und welche Stickstoff enthalten.

---

1) Revue scientif. XXXIV, 417.

Binitrodiphenaminsäure.

Behandelt man das phenolsalpetersaure (Laurent's und Gerhard's nitrophenessaures) Ammoniumoxyd mit Ammoniumsulfhydrat, so wirken sie heftig auf einander ein, und darauf setzen sich aus der fast schwarzen Masse schwarzbraune Krystalle ab, welche rein erhalten werden, wenn man Essigsäure im Ueberschuss zu der Lösung setzt, um das Schwefelammonium zu zersetzen, die Flüssigkeit kocht und den abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, worauf sie beim Erkalten anschiessen und durch Umkrystallisirungen mit Wasser weiter gereinigt werden. Diese schwarzbraunen Krystalle, welche sechsseitige Prismen bilden, sind eine neue Säure, welche Laurent und Gerhardt *Binitrodiphenaminsäure* nennen, indem sie dafür bei der Analyse die folgende Zusammensetzung fanden:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{24}	42,0	41,8
H^{16}	4,6	4,6
N^{4}	16,5	16,2
O^{16}	36,9	37,4

welche der Formel $C^{24}H^{12}N^{4}O^{12} + 4\dot{H}$ entspricht, weil bei $+ 110^{0}$ die $4\dot{H}$ daraus ausgetrieben werden können. Sie fanden diesen Wassergehalt = 10,8 Proc., während er nach der Rechnung = 10,4 Proc. ist. Zufolge dieser Formel kann man sagen, dass in der krystallisirten Phanolsäure = $C^{12}H^{4}N^{2}O^{9}$, wenn man diese Anzahl der Atome verdoppelt, $2\ddot{\ddot{N}}$ gegen $2NH^{2}$ ausgewechselt worden seien, um die neue Säure zu bilden. Da aber eine solche Ansicht nur mit Substitutions-Ansichten vereinbar ist, und da dieses Product, gleichwie viele andere, noch wohl fernere Untersuchungen erfordert, ehe alle Paarungs-Elemente darin mit grösserer Sicherheit vorgelegt

werden können, so dürfte eine dafür schon jetzt aufgestellte Zusammensetzungsformel als gar zu frühzeitig gegeben angesehen werden müssen, wiewohl der Name, um die Wissenschaft nicht mit neuen zu überladen, noch als von den Entdeckern der Verbindung ausgegangen beibehalten werden kann.

Die Binitrodiphenaminsäure löst sich wenig in kaltem Waser, aber leicht in Alkohol und Aether. In der Wärme gibt sie zuerst ihr Wasser ab, schmilzt dann, und entwickelt hierauf einige farblose Blätter und ein braunes Oel, und zuletzt bleibt eine voluminöse Kohle zurück. Beim Behandeln mit Kali löst sie sich mit rothbrauner Farbe auf, und die Lösung gibt beim freiwilligen Verdunsten dunkelrothe, warzenähnliche Krystalle, welche in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind, und welche nach der Formel $C^{24}H^{11}N^{4}O^{11}\dot{K}$ zusammengesetzt sind, indem er darin 10,7 Proc. Kali fand, während die Rechnung 11,7 Proc. fordert. Von Ammoniak wird die Säure mit dunkelrother Farbe aufgelöst, aber beim Verdunsten geht das Ammoniak weg, mit Zurücklassung der Säure. Die Lösung in Ammoniak gibt mit essigsaurem Baryt rothbraune und wenig lösliche Krystallblätter, welche das Barytsalz der Säure sind. Kalksalze werden nicht durch die Lösung der Säure in Ammoniak gefällt, aber essigsaures Bleioxyd gibt einen orangebraunen, und essigsaures Kupferoxyd einen grüngelben Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd gibt einen dunklen gelbbraunen Niederschlag, welcher, wenn man die Lösungen warm vermischt, in Blättern krystallisirt, die nach dem Trocknen im Wasserbade bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{24}	34,7	—	34,7
H^{11}	2,6	—	2,5
Ag	26,2	26,6	26,0
N^{4}	—	—	13,5
O^{12}	—	—	23,2,

was der Formel $C^{25}H^{11}N^{4}O^{11}\dot{A}g$ entspricht.

Phenide. — Ausgehend, wie es scheinen will, von der Zusammensetzungsformel der krystallisirten Phanolsäure, welche ausweist, dass die Säure $= C^{12}H^{5}O + \dot{H} = C^{12}H^{6}O^{2}$ zwei Atome Sauerstoff enthält, und in sofern auf diese Weise mit Alkohol verglichen werden kann, dass sie beide gleichviel Sauerstoff enthalten, und dass die krystallisirte Phanolsäure ein Hydrat von der wasserfreien Säure sein kann, gleichwie man den Alkohol für das Hydrat von Aether hält, haben Laurent und Gerhardt [1]) einige andere Reactions-Verhältnisse von der Phanolsäure und den Derivaten davon studirt, durch welche, wie sie annehmen, eine eigenthümliche Klasse von Körpern gebildet werden soll, welche sie *Phenide* nennen, und deren Bildungsweise der von Aetherarten, Amiden u. s. w. analog sein soll.

Benzoesaures-Phenyloxyd. Benzophenid. Behandelt man Benzoebiacichlorid (Chlorbenzoyl) und krystallisirte Phanolsäure mit einander, so findet in der Kälte keine wechselseitige Wirkung statt, aber beim Erhitzen wird Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt, und wenn man mit dem Zusatze des benzoebiacichlorids so lange fortfährt, bis sich kein Chlorwasserstoffsäuregas mehr entwickelt, so erstarrt das Product beim Erkalten krystallinisch. Wird dieses Product dann mit einem Gemisch von Alkohol und

1) Revue scientif. XXXIV, 429.

von Aether behandelt, so erhält man eine Lösung, aus welcher beim Verdunsten ein Körper in Nadeln anschiesst, welchen Laurent und Gerhardt *Benzophenid* nennen. Dabei setzt sich jedoch gewöhnlich zuerst ein ölartiger Körper ab, der nur Benzoesäure-Aether zu sein scheint, und welcher etwas von dem neu gebildeten Product aufgelöst enthält. Das Benzophenid wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{26}	78,4	78,7
H^{10}	5,0	5,0
O^{4}	16,6	16,3,

wonach Laurent und Gerhardt die Zusammensetzung desselben mit der Formel $C^{26}H^{10}O^{4}$ ausdrücken. Aber da dieser Körper nichts anderes als benzoësaures Phenyloxyd [1]) ist, gebildet in folgender Art:

$$(2C^{14}H^{5}O^{3} + C^{14}H^{5}Cl^{3}) + 3C^{12}H^{6}O^{2} = 3HCl$$
Benzoebiacichlorid. Phanolsäure.
$$+ 3(C^{14}H^{5}O^{3} + C^{12}H^{5}O),$$
Benzoësäure. Phenyloxyd.

was am deutlichsten durch sein Verhalten gegen Kali dargelegt wird, so scheint mir auch der Name dieser Natur entsprechend in benzoësaures Phenyloxyd verändert werden zu müssen, welcher, da die Benzoësäure selbst wahrscheiulich eine mit Phenyl gepaarte Oxalsäure ist, vielleicht am richtigsten gegen phenyloxalsaures Phenyloxyd vertauscht werden kann, indem $C^{26}H^{10}O^{4} = C^{12}H^{5}O + C^{14}H^{6}O^{3} = \dot{P}hen + phen\ddot{C}$.

1) Das Phenyloxyd ist hier gleich mit der wasserfreien Phanolsäure. Der Name Phanolsäure muss vielleicht am richtigsten gegen Phenyloxyd vertauscht werden, welches Oxyd, übereinstimmend mit unseren Kenntnissen über gewisse andere Oxyde z. B. Nickeloxydul, sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen vereinigen kann.

Das benzoësaure Phenyloxyd krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, schmilzt bei + 66° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, und es scheint unverändert destillirt werden zu können. Es ist unlöslich in Wasser, aber loslich in Alkohol und wird aus diesem durch Wasser wieder in Flocken niedergeschlagen. Von Aether wird es leicht aufgelöst. Es ist unlöslich sowohl in siedenden Ammoniak, als auch in Kalilauge, aber durch Schmelzen mit Kalihydrat werden phanolsaures und benzoesaures Kali gebildet. Concentrirte Schwefelsäure setzt die Bestandtheile desselben um, wodurch Benzoësäure und Phanolschwefelsäure gebildet werden. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es nicht verändert und von siedender Salpetersäure wird es schwierig angegriffen. Brom zersetzt das benzoësaure Phenyloxyd unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Das neu gebildete Product, welches leicht schmelzbare Nadeln bildet, die sich leicht in Alkohol und in Aether lösen, enthält nach der Analyse 49,9 Proc. Kohlenstoff und 2,8 Proc. Wasserstoff, welche, wie Laurent vorlegen, der Formel $C^{26}H^{8\frac{1}{2}}Br^{1\frac{1}{2}}O^{4}$ entsprechen, nach welcher der Gehalt an Kohlenstoff 49,3 und der des Wasserstoffes 2,7 Procent sein müsste. Ich für mein Theil würde vielmehr vermuthen, dass die Anzahl der Atome in dieser Formel verdoppelt werden müsse, wodurch die Formel $C^{52}H^{17}Br^{3}O^{8}$ erhalten wird, welche dann in $(C^{12}H^{6}O + C^{14}H^{5}O^{3}) + (C^{12}H^{2}Br^{3}O + C^{14}H^{5}O^{3}) = \dot{P}hen_{br}\ddot{\bar{B}}z$ umgefasst werden kann, d. h. der Körper ist eine Verbindung von benzoësauren Phenyloxyd mit benzoësaurem Tribromphenyloxyd, von welchem letztern Oxyd wir eine entsprechende Chlorverbindung in der Trichlorphanolsäure (Acide chlorophenisique Laur.) bereits kennen.

Behandelt man die Phanolsalpetersäure (Acide nitrophenesique Laur.) mit Benzoëbiacichlorid in der Wärme, aber nur eine kurze Zeitlang, zieht man dann die noch im Ueberschuss vorhandene Phanolsalpetersäure mit verdünntem Ammoniak aus, und wird der Rückstand nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol in siedendem Alkohol aufgelöst, so schiessen aus dieser Lösung beim Erkalten gelbe rhombische Tafeln an, welche sich in Aether aber nicht in Wasser lösen, und welche zusammengesetzt gefunden wurden aus: Binitrobenzophenid.

	Gefunden	Berechnet
C^{26}	54,1	54,5
H^{8}	2,7	2,7
N^{2}	—	9,7
O^{12}	—	33,1,

wonach Laurent und Gerhardt das Product mit der Formel $C^{26}H^{8}\ddot{N}^{2}O^{4}$ repräsentiren und der Verbindung den Namen *Binitrobenzophenid* geben. Mir will es jedoch scheinen, als wäre dieses Product eine Verbindung von 1 Atom Benzoësäure und 1 Atom wasserfreier Phanolsalpetersäure $= C^{14}H^{5}O^{5} + C^{12}H^{3}N^{2}O^{9} = \dot{B}z + C^{12}H^{5}O\ddot{N} + \ddot{N}$. Siedendes kaustisches Kali soll diese Verbindung auflösen und sich dabei gelb färben.

Wird dagegen Pikrinsalpetersäure (Pikrinsäure Laur.) mit Benzoëbiacichlorid auf dieselbe Weise behandelt, wie bei der vorhergehenden Verbindung angeführt worden ist, und wird das gebildete Product mit Alkohol so lange gewaschen, bis sich dieser nicht mehr dabei färbt, so erhält man nach dem Auflösen in siedendem Alkohol eine Verbindung, welche in goldgelben rhombischen Tafeln anschiesst, und diese Trinitrobenzophenid.

Verbindung nennen Laurent und Gerhardt *Trinitrobenzophenid*, in Folge der von ihnen dafür gefundenen procentischen Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{26}	46,6	46,8
H^{7}	2,1	2,1
N^{5}	—	12,6
O^{16}	—	38,5

Aber da keine solche Reactions-Verhältnisse damit geprüft worden sind, dass man daraus die Art und Beschaffenheit der sie constituirenden Theile erschliessen könnte, sondern deswegen nur nach der supponirten Anzahl von Atomen der Elemente ein Schluss darüber gemacht werden kann, so glaube ich bemerken zu müssen, dass diese gerade in einem solchen Verhältnisse darin vorkommen, dass es eine Verbindung von 1 Atom wasserfreier Benzoësalpetersäure und 1 Atom wasserfreier Phanolsalpetersäure ausweist:

$$C^{14}H^{4}O^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + (C^{12}H^{5}O\overset{\cdot\cdot\cdot}{N} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}).$$

Laurent und Gerhardt stellen dagegen die Formel $C^{26}H^{7}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}^{5}O^{4}$ dafür auf. Die Verbindung schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen detonirt sie. In siedenden Wasser ist sie unlöslich. Von kaltem Aether wird sie nur unbedeutend, aber von siedendem etwas mehr aufgelöst. Siedendes Ammoniak färbt sich damit gelb, aber der grössere Theil derselben erfährt dadurch keine Veränderung. Siedende Kalilauge löst sie mit dunkler rothgelber Farbe auf, und Säuren scheiden daraus krystallinische Flocken ab.

Chlorhydrophenid. Lässt man phosphorsuperchlorid auf krystallisirte Phanolsäure einwirken, so entstehen Chlorwasserstoffsäure, Phosphoracichlorid und eine dickflüssige,

schwere Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist. Sie destillirt in höherer Temperatur, aber sie wird dabei dem grösseren Theil nach zersetzt. Durch Kochen mit Wasser wird sie zersetzt, aber viel leichter, wenn man etwas kaustisches Kali zusetzt. Laurent und Gerhardt vermuthen, dass die Zusammensetzung des reinen Products = $C^{12}H^{5}Cl$ sei und nennen diese Verbindung *Chlorhydrophenid*.

Laurent und Gerhardt haben ferner gefunden, dass wenn man die Phanolsalpetersäure mit Phosphorsuperchlorid in der Wärme behandelt, sich Chlorwasserstoffsäure, Phosphoracichlorid und ein unlösliches gelbes Oel bilden, welches letztere schwerer als Wasser ist, und welches nach einigen Tagen in eine Krystallmasse übergeht, welche durch Auflösen in warmem Wasser gereinigt wird. Diese Verbindung nennen sie *Binitrochlorhydrophenid*. Sie bemerken auch, dass die Phanolschwefelsäure zu der krystallisirten Phanolsäure in demselben Verhältnisse stehe, wie das saure schwefelsaure Aethyloxyd zu dem Alkohol. Binitrochlorhydrophenid.

In den Abhandlungen, worin Laurent und Gerhardt die vorstehenden Resultate mitgetheilt haben, sind sie zur Erklärung der Verbindungen von ganz anderen theoretischen Ansichten ausgegangen, als welche ich hier verfolgt habe. Ausserdem haben sie es nicht unterlassen, auch hier, wie in den meisten von ihnen publicirten Abhandlungen, die Berzelius'sche dualistische Theorie zu apostrophiren, was wohl nur in sofern als ein Verdienst anzunehmen ist, dass sie nicht mit ihrem unitären System harmoniren kann. Um unnöthige Weitläuftigkeiten zu vermeiden, so habe ich ihre Erklärungsweise nicht angeführt, gleichwie auch nicht die neuen Gesetz-Pa-

ragraphen, welche von ihnen in Folge ihrer Untersuchungen den unitären Chemikern zur Annahme anbefohlen werden. Diese Gesetze, welche nicht in die Sprache übersetzt werden können, welche von anderen Chemikern verstanden wird, mögen daher von Wissbegierigen in den Originalquellen aufgesucht und begründet werden.

Fettsäure mit Salpetersäure gibt Brenzweinsäure.

Schlieper[1]) hatte vermuthet, dass die Salpetersäure mit der Fettsäure eine ähnliche Verbindung eingehen werde, wie wir bereits in der Benzoësalpetersäure kennen, und er studirte daher die Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure und fand dabei, dass wenn man 20 bis 30 Theile Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht in einem Kolben mit 1 Theil Fettsäure erwärmt, sich wohl ein wenig salpetrige Säure entwickelt, woraus hervorgeht, dass die Fettsäure dadurch verändert wird, dass aber, wenn man nach einem 2 bis 3 stündigen Kochen eine grössere Menge Wasser hinzusetzt, sich die Fettsäure dem grössern Theil nach unverändert wieder absetzt. Er empfiehlt daher, wenn man eine gefärbte und unreine Fettsäure reinigen will, diese Säure mit 5 — 6 Theilen Salpetersäure siedend zu behandeln, und die Lösung dann mit Wasser zu vermischen, wodurch die Säure nun krystallinisch und rein abgeschieden wird. Setzt man dagegen die Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure sehr lange Zeit fort, so verändert sich die letztere allmälig, aber zu 15 Grammen Fettsäure war bei seinen Versuchen ein 8 Tage langes Kochen erforderlich, ehe die Entwickelung von salpetriger Säure aufhörte. Wird die saure Flüssigkeit dann zur Trockne verdunstet, um alle Sal-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 121.

petersäure auszutreiben, was zuletzt durch öfteres Zusetzen von Wasser vollendet werden muss, so erhält man, wenn die concentrirte Flüssigkeit ruhig stehen bleibt, Krystalle von einer Säure, welche sowohl für sich als auch in ihren Verbindungen mit Silberoxyd und mit Bleioxyd analysirt worden ist, und welche sich in ihrem Hydratzustande nach der Formel $C^5H^5O^3 + \dot{H}$ zusammengesetzt herausstellte, welche Zusammensetzung dieselbe ist, wie die der Brenzweinsäure, mit welcher sie auch in allen ihren physischen Eigenschaften übereinstimmte. Diese Brenzweinsäure ist auch das einzige Product, was dabei gebildet wird, und das Verhalten der Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure scheint nur darin zu bestehen, dass Sauerstoff aufgenommen wird, und dass aus 1 Atom Fettsäure dann 2 Atome Brenzweinsäure gebildet werden, wie aus folgender Vorstellung zu ersehen ist:

$$C^{10}H^8O^5 + 5O = 2\dot{H}C^5H^5O^5.$$

Bassinsäure. Hardwick [1]) hat die Säure untersucht, welche durch Verseifung des Bassiaöls gebildet wird. Dieses Oel, welches durch Pressen der Samen von der auf dem Himalaja-Gebirge wachsenden Bassia latifolia gewonnen wird, ist etwas gelblich, aber es wird durch Licht farblos. Es besitzt einen schwachen aber nicht unangenehmen Geruch, hat bei gewöhnlicher Temperatur eine der Butter ähnliche Consistenz und ein specif. Gewicht = 0,958. Es schmilzt bei + 27 bis 30°, löst sich kaum in Alkohol von 0,84 auf, sowie auch nur unbedeutend in wasserfreiem Alkohol, aber dagegen ist es in Aether leicht löslich. Wird dieses Oel verseift und die fette Säure dann mit Wein-

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 231.

säure abgeschieden, so erhält man diese Säure, welche *Bassinsäure* genannt worden ist, und welche nach wiederholten Umkrystallisationen mit Alkohol bei + 57°,2 schmilzt, aber deren Schmelzpunkt sich auf + 70°,5 vergrössert, wenn man sie wiederholt mit Aether umkrystallisirt. Die Säure ist nun weiss, krystallinisch und kann in einem Metallbade verflüchtigt werden, fast ohne alle Zersetzung. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{36}	76,04	76,22	76,06
H^{36}	12,80	12,92	12,78
O^{4}	11,16	10,86	11,26,

was der Formel $C^{36}H^{65}O^{3} + \dot{H}$ entspricht.

Bassinsaures Kali krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, löst sich sowohl in Alkohol als auch in einem Gemisch von Alkohol und Aether, und bildet mit Wasser eine Gelée.

Bassinsaures Natron scheidet sich aus Alkohol als eine Gelée ab, löst sich nicht in kaltem und nur unbedeutend in warmem Alkohol auf.

Bassinsaures Silberoxyd scheidet sich in Gestalt einer käsigen Masse ab, wenn man die Lösung des Kalisalzes mit Salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Die Analyse dieses Salzes gab:

	Gefunden.			Berechnet.
C^{36}	54,72	54,74	55,00	55,24
H^{35}	9,16	9,01	9,09	8,95
O^{4}	—	—	—	8,19
Ag	27,56	27,67	00,00	27,62

welches Resultat die Formel $\dot{A}gC^{36}H^{35}O^{3}$ gibt und dadurch die Formel für die Säure bestätigt.

Bassinsaure Baryterde, $\dot{B}aC^{36}H^{35}O^{3}$, ist ebenfalls

vollständig analysirt werden. Sie schlägt sich in Gestalt eines weissen, glänzenden, halbkrystallinischen Pulvers nieder, wenn man eine Lösung von Chlorbarium in die Lösung von bassinsaurem Kali in Alkohol tropft. Sie ist sowohl in Alkohol als auch in Aether unlöslich.

Leitet man einen Strom von trocknem Chlorgas in Bassinsäure bei + 100°, so wird die schmelzende Säure allmälig immer dickflüssiger, zuletzt fest und harzartig. Dabei wird eine *Chlorbassinsäure* gebildet, welche mit Bleioxyd und Baryterde unlösliche Salze bildet, mit Kali aber eine seifenartige Verbindung eingeht, welche jedoch nicht aus ihrer Lösung in Alkohol krystallisirt erhalten werden kann. Die Bildung dieser Säure scheint eine lange anhaltende Behandlung mit Chlor zu erfordern. Bei der Analyse fand sie Hardwick zusammengesetzt aus: Chlorbassinsäure.

	Gefunden.		Berechnet.
C^{56}	34,56	34,19	34,06
H^{26}	4,38	4,36	4,10
Cl^{10}	57,16	—	56,78
O^{4}	—	—	5,06,

wonach sie also der Formel $C^{56}H^{25}Cl^{10}O^{5} + \dot{H}$ zu entsprechen scheint.

Die Aetherflüssigkeiten, woraus die Bassinsäure angeschossen ist, enthält ausser Oelsäure noch andere flüchtige fette Säuren, welche schwierig rein darzustellen sind. Nachdem der verdunstete Rückstand zur Abscheidung der Oelsäure im Metallbade destillirt worden ist, wird das Destillat (Rückstand?) durch Umkrystallisirung mit Alkohol gereinigt, wodurch eine Säure erhalten wird, welche bei + 55°,5 bis 56°,5 schmilzt, und welche in Folge der Analysen sowohl der freien Säure als auch ihres Silbersalzes eine Zusammense-

tzung besitzt, welche mit der Formel $C^{32}H^{31}O^{3} + \dot{H}$ übereinstimmt, welche dieselbe ist, wie die für Palmitinsäure nach gewissen Analysen, mit welcher sie jedoch nicht einerlei Schmelzpunkt hat, und Hardwick vermuthet auch, dass das Analysirte ein Gemisch von Bassinsäure mit einer andern Säure gewesen sei, welche letztere ein niedrigeres Atomgewicht habe, und deren Zusammensetzung dann $= C^{30}H^{29}O^{3} + \dot{H}$ sein würde.

Chinasäure. Um die elementare Zusammensetzung der Chinasäure selbst und ihres basischen Kupfersalzes zu bestimmen, hat Kremers [1]) dieses letztere analysirt. Zur Bereitung dieses Salzes wurde schwefelsaures Kupferoxyd mit chinasaurer Baryterde im Ueberschuss gefällt, der gebildete schwefelsaure Baryt abfiltrirt, und die durchgegangene Flüssigkeit so lange mit Barythydrat versetzt, als der gebildete Niederschlag sich wieder auflöste. Die dunkelgrüne Flüssigkeit setzte dann an einem warmen Orte Krystalle von basischem chinasauren Kupferoxyd ab, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse Resultate gaben, welche mit der Formel $\dot{C}u^{2}C^{14}H^{14}O^{14}$ übereinstimmten. Bei + 120° verloren sie 4 Atome Wasser, und bei + 140° fingen sie an zersetzt zu werden. Dieses Salz ist also nach der Formel $\dot{C}u^{2}C^{14}H^{10}O^{10} + 4\dot{H}$ zusammengesetzt, und in Folge davon nimmt Kremers an, dass die Formel der Säure $= C^{14}H^{10}O^{10}$ sei. Das Salz kann jedoch auch als ein neutrales betrachtet werden, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{C}uC^{7}H^{5}O^{5} + 2\dot{H}$, und die wasserfreie Säure dann $= C^{7}H^{5}O^{5}$ sein, wonach also die

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 92.

Frage über das Atomgewicht der Säure noch als unentschieden angesehen werden muss.

Chinon.

Wöhler[1]) hat einige neue Beobachtungen mitgetheilt, welche von ihm an den Verbindungen gemacht worden sind, die mit dem Chinon im Zusammenhang stehen. Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung des Chinons in Wasser, wenn man das *braune Schwefelhydrochinon* bereiten will, was jedoch nicht so lange fortgesetzt werden darf, dass nicht noch etwas unzersetztes Chinon in der Flüssigkeit übrigbleibt, wird gleichzeitig auch immer etwas grünes Hydrochinon gebildet. Dieser letztere Körper ist auch schwer löslich in Wasser und verunreinigt daher immer das braune Schwefelhydrochinon, weshalb die früher damit ausgeführten Analysen zu einer fehlerhaften Zusammensetzungsformel führen mussten. Wöhler gibt nun an, dass mit einem reinen braunen Schwefelhydrochinon die Analyse wiederholt worden sei, und dass sich die Zusammensetzung desselben = $C^{12}H^5O^4S^2$ herausgestellt habe, wonach die Bildung nun auf folgende Weise erklärt wird:

Braunes Schwefelhydrochinon.

$$2C^{12}H^4O^4 + 2HS = C^{12}H^5O^4S^2 + C^{12}H^5O^4$$

Chinon. — Braunes Schwefelhydrochinon. — Grünes Hydrochinon.

Gelbes Schwefelhydrochinon.

Gelbes Schwefelhydrochinon wird erhalten 1) wenn man braunes Schwefelhydrochinon mit Wasser anrührt, und die Mischung einer lange Zeit anhaltenden Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt. 2) Wenn man eine Lösung des Chinons in Alkohol mit Schwefelwasserstoff sättigt, wobei sie sich zuerst dunkelbraun und zuletzt hellgelb färbt. 3) Wenn

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 294.

man die Lösung des braunen Schwefelhydrochinons in Alkohol mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. In allen diesen Fällen schlägt sich zugleich auch Schwefel nieder, welcher Umstand früher Wöhler der Aufmerksamkeit entgangen war, und wodurch die früheren Analysen einen zu grossen Gehalt an Schwefel gegeben haben. Das gelbe Schwefelhydrochinon wird dadurch gereinigt, dass man die Lösung desselben in Alkohol im luftleeren Raume verdunstet. Es schmilzt schon unter + 100°, aber es wird dabei partiell zersetzt. In Alkohol aufgelöst schmeckt es hepatisch und zusammenziehend. Die Lösung in Alkohol gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag, und wird das Chinon damit übergossen, so verwandelt es sich in braunes Schwefelhydrochinon, unter gleichzeitiger Bildung von grünem und farblosem Hydrochinon. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{12}	56,53	—	57,16
H^{6}	5,95	—	4,75
S	12,84	12,24	12,73
O^{4}	25,68	—	25,36,

was der Formel $C^{12}H^{6}SO^{4}$ entspricht.

Der Körper, welcher früher von Wöhler *Chlorsulfochinon* genannt worden ist, hat sich bei einer genaueren Untersuchung so beschaffen gezeigt, dass er höchst wahrscheinlich nur ein Gemenge von Chlor- und Schwefel-haltigen Producten ist.

Rhomboedrisches Schwefelwasserstoff-Hydrochinon. Das farblose Hydrochinon, $C^{12}H^{6}O^{4}$, kann mit Schwefelwasserstoff in zwei verschiedenen Verhältnissen vereinigt werden, welche beide krystallisiren. Die *rhomboedrische* Verbindung wird gebildet, wenn man Schwefelwasserstoffgas in eine kalte und gesät-

tigte Lösung von farblosem Hydrochinon einleitet, wobei sie sich in kleinen, glänzenden, farblosen, rhomboedrischen Krystallen absetzt, und diese Krystalle werden grösser erhalten, wenn man die Flüssigkeit während des Einleitens des Gases gelinde erwärmt. Sie muss rasch zwischen Papier ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet werden, aber im trocknen Zustande erhält sie sich, ohne einen Geruch abzugeben. Befeuchtet man sie mit Wasser, so zersetzt sie sich in Schwefelwasserstoff und in farbloses Hydrochinon. Dasselbe findet statt, wenn man sie mit Alkohol behandelt oder wenn man sie erhitzt. Beim Behandeln mit essigsaurem Bleioxyd bilden sich Afterkrystalle von Schwefelblei und eine Verbindung von Hydrochinon mit essigsaurem Bleioxyd, welche gleich nachher angeführt werden soll. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{36}	58,70	—	59,37
H^{20}	5,51	—	5,48
S^{2}	8,86	8,71	8,81
O^{12}	26,93	—	26,34,

wonach sie der Formel $3(C^{12}H^{6}O^{4}) + 2HS$ entspricht.

Prismatisches Schwefelwasserstoff - Hydrochinon wird gebildet, wenn man Schwefelwasserstoff in eine gesättigte und bis zu + 40° erhitzte Lösung von dem farblosen Hydrochinon einleitet. Es bildet lange Prismen, und ist nach der Formel $2(C^{12}H^{6}O^{4}) + HS$ zusammengesetzt, indem es zusammengesetzt gefunden wurde aus: Prismatisches Schwefelwasserstoff-Hydrochinon.

	Gefunden.			Berechnet.
C^{24}	—	—	—	60,79
H^{13}	—	—	—	5,47
S	6,76	6,95	6,66	6,77
O^{8}	—	—	—	26,97.

Wie die *Verbindung zwischen Hydrochinon und essigsaurem Bleioxyd* dargestellt wird, ist im Vorhergehenden schon angegeben worden, aber am leichtesten wird sie erhalten, wenn man die Lösung des farblosen Hydrochinons mit einer warmen und etwas verdünnten Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt, wobei die Verbindung in geschobenen rhombischen Prismen auskrystallisirt, welche in kaltem Wasser schwer und in siedendem Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich sind. Sie sind in kaltem Alkohol unlöslich und scheinen durch siedenden Alkohol zersetzt zu werden, gleichwie dieses auch der Fall mit Aether ist, welcher schon in der Kälte Hydrochinon auszieht. Bei + 100° verlieren die Krystalle Wasser, wobei sie milchweiss werden, und bei + 180° schmelzen sie mit Zersetzung. Setzt man eine concentrirte Lösung von dieser Verbindung zu einer Lösung von Chinon, so scheidet sich reines grünes Hydrochinon ab. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $2\dot{P}b\bar{A} + C^{12}H^{6}O^{4} + 3\dot{H}$, oder vielleicht richtiger $(\dot{P}b\bar{A} + C^{12}H^{6}O^{4}) + (\dot{P}b\bar{A} + 3\dot{H})$. Die Analyse gab nämlich folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
$\dot{P}b$	47,33	48,27
C^{20}	26,34	26,00
H^{15}	3,10	3,23
O^{15}	23,23	22,50.

Beim Trocknen über Schwefelsäure verliert sie 5,23 Proc. Wasser, von dem 3 Atom 5,84 Procent entsprechen.

Einwirkung von Chlor auf Chinasäure.

Städeler [1]) hat die Chlor-haltigen Zersetzungs-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 300.

producte der Chinasäure studirt. Vermischt man diese Säure mit einer Chlorgas entwickelnden Mischung und unterwirft man sie dann der Destillation, so bekommt man eine saure Flüssigkeit und ein gelbes krystallinisches Sublimat. Die Flüssigkeit enthält Ameisensäure und einen ölartigen Körper aufgelöst, welcher letztere bis auf weiteres *Oel genannt worden, welcher sich immer bildet, wenn organische Körper durch Chlor zersetzt werden, und dessen genauere Beschreibung in Zukunft zu geben Städeler versprochen hat. Das krystallinische Sublimat dagegen wird von 4 Körpern ausgemacht, welche in so fern eine Verwandtschaft mit dem Chinon haben, dass darin 1, 2, 3 und 4 Doppelatome Wasserstoff des letzteren als durch eine gleiche Anzahl von Doppelatomen Chlor ausgewechselt angesehen werden können, weshalb auch Städeler vorschlägt, dieselben Chlorchinon, Bichlorchinon und Trichlorchinon zu nennen, während der Körper, welcher 4H gegen 4Cl ausgewechselt enthält, das von Erdmann zuerst entdeckte Chloranilin ist.

Städeler empfiehlt ein Gemisch von 1 Theil chinasaurem Kupferoxyd und 4 Theile eines Gemisches von 3 Theilen Kochsalz, 2 Theilen Braunstein und 4 Theilen Schwefelsäure, welches die grösste Ausbeute an festen Producten geben soll, aber er bemerkt dabei, dass man für jede Operation nicht mehr als 20 — 25 Grammen von dem chinasauren Salz anwenden dürfe. Das Gemisch schäumt nämlich bedeutend auf, indem Kohlensäure und ein wenig Chlor weggehen, und wenn es am Ende ins Sieden gekommen ist, hört die Chlorentwickelung auf. Die Destillation wird fortgesetzt und das Destillirende dabei gut abgekühlt, und bei dieser Abkühlung kann man schon das am schwersten flüchtige Chloranilin dem

grösseren Theil nach von den anderen festen Producten abscheiden, die man nachher auf einem Filtrum sammelt, darauf einige Male mit kaltem Wasser auswäscht und trocknet. Die getrocknete Masse wird zerrieben und mit so lange wiederholt erneuerten Quantitäten von Alkohol digerirt, als sich dieser noch intensiv gelb färbt, wodurch das Bichlorchinon mit geringeren Mengen von dem Trichlorchinon und von Chloranil ungelöst zurückbleiben, während Chlorchinon und der grössere Theil von dem Trichlorchinon aufgelöst werden, die man dann durch Wasser aus dem Alkohol niederschlägt. Bei einer genaueren Betrachtung unter einem Mikroscope erfährt man, dass der durch Wasser aus dem Alkohol ausgefällte Theil ein Gemisch von zwei Körpern ist, indem er zum Theil Nadeln und zum Theil Blätter bildet. Die Nadeln sind das Chlorchinon und die Blätter das Trichlorchinon.

Chlorchinon. Das *Chlorchinon* rein darzustellen glückte noch nicht. Löst man das Gemenge von Chlorchinon und Trichlorchinon in wenig siedendem Alkohol, so schiesst daraus beim Erkalten zwar zuerst das blättrige Trichlorchinon an, aber darauf schiesst ein Gemenge von Blättern und Nadeln an, und setzt man Wasser hinzu, gerade wenn die nadelförmigen Krystalle anschiessen, so erhält man ebenfalls ein Gemenge von beiden Körpern. Auch durch wiederholte Umkrystallisationen mit Wasser kann man die Trennung nicht bewirken, wiewohl das Chlorchinon in Wasser leichter löslich ist als das Trichlorchinon, denn theils bleibt von diesem letzteren viel in der Lösung beim Erkalten zurück, theils ist das Trichlorchinon in einem Wasser, welches Chlorchinon enthält, viel löslicher, als in reinem. Städeler sah sich daher gezwungen, die Zusammensetzung des Chlorchinons aus den Ana-

lysen eines so gereinigten Products soviel als möglich zu erschliessen, und da er bei denselben Resultate bekam, welche mit der Formel $C^{12}H^{5}ClO^{4}$ + $C^{12}HCl^{5}O^{4}$ übereinstimmten, und da es sich bei anderen Versuchen, welche nachher angeführt werden sollen, herausstellte, dass das letztere Glied die Zusammensetzung des Trichlorchinons repräsentirt, so glaubt er daraus den Schluss ziehen zu können, dass die Zusammensetzung des Chlorchinons durch die Formel $C^{12}H^{5}ClO^{4}$ ausgedrückt wird. Als das Chlorchinon characterisirende Eigenschaften führt Städeler folgende an: Es krystallisirt in feinen gelben Nadeln, die bei der Siedhitze des Wassers zu einer dunkelgelben ölartigen Flüssigkeit schmelzen. Der Haut und den organischen Körpern im Allgemeinen theilt es eine Purpurfarbe mit. Es riecht aromatisch und schmeckt scharf und brennend. Vom Aether wird es leicht und von Alkohol selbst in der Kälte bedeutend aufgelöst. Von Alkohol der mit gleichviel Wasser vermischt worden ist, wird es in der Wärme bedeutend aufgelöst, aber es scheidet sich beim Erkalten einen Theil nach wieder ab. Seine Lösung in verdünnten Alkohol wird leicht zersetzt, die Lösung färbt sich dabei zuerst gelb und darauf weinroth. Ebenso verhält es sich gegen Essigsäure. Es scheidet sich aus seiner Lösung in siedendem Wasser beim Erkalten wieder ab, aber beim Kochen dieser Lösung zersetzt es sich in einem bedeutenden Grade, indem die Lösung dunkelroth und ganz undurchsichtig wird, während das Kochen nach einem Zusatz von Salzsäure längere Zeit fortgesetzt werden kann, ehe sich die Flüssigkeit roth färbt. Mit kalter Schwefelsäure bildet es eine rothgelbe Lösung, welche bald zu einem Brei von sehr kleinen weissen Prismen erstarrt.

Wöhler[1]) hatte gefunden, dass das Chinon mit Wasserstoff in mehreren Verhältnissen verbunden werden kann, und er hat auch Verbindungen dieser Art mit dem Chlorchinon dargestellt. Die Darstellung dieser Wasserstoffverbindungen unterstützt die Formel für das Chinon, welche, wie wir vorhin sahen, auf indirecte Weise abgeleitet worden war. Da das Chlorchinon flüchtiger ist, als die anderen Chlorverbindungen des Chinons, so versuchte Städeler das reine Chlorchinon dadurch darzustellen, dass er ein Gemisch von allen diesen Chlorverbindungen des Chinons einer fractionirten Destillation mit Wasser unterwarf. Dabei ging jedoch ein Gemisch von allen diesen Chlorverbindungen über, während sich der Inhalt in dem Destillationskolben braunroth färbte, und die Chinonverbindungen zu einer schwarzen Masse zusammenschmolzen, welche aus unverändertem Bi- und Trichlorchinon bestand, gemengt mit einem braunen harzähnlichen Körper. Wurde die dunkelrothe Lösung in Wasser nach dem Erkalten abfiltrirt und schwefligsaures Gas hineingeleitet, so bekam man nach dem Verdunsten eine bräunliche Krystallmasse, aus welcher durch vorsichtige Sublimation feine weisse Krystallblätter erhalten werden konnten, welche farbloses Chlorhydrochinon = $C^{12}H^5ClO^4$ waren. Wurde dagegen die dunkelrothe Wasserlösung mit Aether geschüttelt, die Aetherlösung abgenommen und verdunstet, so blieben braune Oeltropfen zurück, welche bald nachher in feine, graubraune Krystalle übergingen, und welche sich bei der Analyse als eine andere Wasserstoffverbindung des Chlorchinons, nämlich als $C^{12}H^4ClO^4$ herausstell-

1) Jahresbericht XXV, 837.

ten. Wurde dieses braune Chlorhydrochinon in einem Glasrohr sich selbst überlassen, so sublimirte es sich zu langen braunen Nadeln, welche die Haut tief purpurroth färbten. Braunes Chlorhydrochinon wird sowohl durch Vermischen des weissen Chlorhydrochinons mit Eisenchlorid, so wie durch Digestion einer Lösung von Chlorhydrochinon mit Chlorchinon, als auch durch anhaltendes Kochen von Chlorchinon mit wenig Wasser und durch die erste Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chinon gebildet, bei welcher letzteren Bildungsweise zugleich auch grünes Hydrochinon hervorgebracht wird. Der Process bei der letzten Bereitungsweise wird in folgender Art erklärt:

$$C^{12}H^{4}O^{4} + HCl = C^{12}H^{5}ClO^{4}$$

Chinon. Farbloses Chlorhydrochinon.

$$C^{12}H^{5}ClO^{4} + C^{12}H^{4}O^{4} = C^{12}H^{5}O^{4} + C^{12}H^{4}ClO^{4}$$

Farbloses Chlorhydrochinon. Chinon. Grünes Hydrochinon. Braun. Chlorhydrochinon.

Bei der Bildung des braunen Chlorhydrochinons durch anhaltendes Kochen des Chlorchinons mit Wasser musste Wasser zersetzt werden, der Wasserstoff desselben an das Chlorchinon übergehen, um damit Chlorhydrochinon zu bilden, und der schwarzbraune harzige Körper, welcher bei dieser Operation zugleich gebildet wird, muss dann ein Oxydationsproduct von dem Sauerstoff des zersetzten Wassers mit einer anderen Portion des Chlorchinons sein.

Im Vorhergehenden ist bereits angeführt worden, dass *Bichlorchinon* mit einer geringeren Einmengung von Trichlorchinon und etwas Chloranil bei der Digestion mit kaltem Alkohol ungelöst zurückbleibt. Das Trichlorchinon wird daraus durch Waschen mit siedendem Alkohol, welcher mit seinem gleichen Vo- Bichlorchinon.

lum Wasser vermischt worden ist, ausgezogen. Das Chloranil wird darauf dadurch abgeschieden, dass man den Rückstand in siedendem Alkohol auflöst und die Lösung krystallisiren lässt, wobei das Bichlorchinon in sehr schiefen Prismen mit schiefen Endflächen und citronengelber Farbe daraus anschiesst, während das Chloranilin in Blättern krystallisirt, welche von dem Bichlorchinon sehr leicht getrennt werden können. Durch Umkrystallisation mit einem Gemisch von Alkohol und Aether wird es dann in grösseren und dunkelgelben Krystallen erhalten. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{12}	40,72	40,73
H^{2}	1,15	1,13
Cl^{2}	40,14	40,06
O^{4}	17,99	18,08,

was mit der Formel $C^{12}H^{2}ClO^{4}$ übereinstimmt. Das Bichlorchinon verflüchtigt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei + 150° und wird dabei dunkler, aber es nimmt beim Erkalten seine frühere Gestalt wieder an. Es ist unlöslich in Wasser, aber es verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und wird dabei etwas zersetzt. Es ist unlöslich in kaltem Alkohol, so wie auch in verdünntem siedenden, aber es löst sich in siedendem starken Alkohol bedeutend und mit gelber Farbe auf. Kalter Aether löst es leicht mit gelber Farbe auf. Es löst sich in einem bedeutenden Grade in siedender concentrirter Essigsäure auf und schiesst daraus beim Erkalten in rhombischen Krystallen an, aber der Theil, welcher dann in der Lösung zurückbleibt, wird zersetzt, indem er die Essigsäure braunroth färbt. Es färbt die Haut nicht. Es löst sich in Kalilauge und nach einiger

Zeit setzt sich aus der weinrothen Lösung ein rothes Kalisalz in kleinen Prismen ab, aus deren Lösung die Säure dann durch Chlorwasserstoffsäure ausgefällt werden kann. Dieses Verhalten ist jedoch nicht weiter genau erforscht worden. Vom Ammoniak wird es schwierig aufgelöst und aus der anfangs gelben aber nachher rothen und zuletzt schwarzen Lösung, welche mit Chlorwasserstoffsäure einen braunen Niederschlag gibt, setzt sich beim Verdunsten Salmiak und ein humusähnlicher Körper ab. Es löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure auf, und scheidet sich daraus beim Verdünnen mit Wasser krystallinisch wieder ab. Von kalter concentrirter Salpetersäure wird es nur unbedeutend aufgelöst, aber etwas mehr von warmer, und beim Erkalten scheidet es sich unverändert daraus wieder ab.

Farbloses Bichlorhydrochinon.

Behandelt man das Bichlorchinon mit schwefliger Säure, so bilden sich zwei Wasserstoffverbindungen, von denen die eine, welche *farbloses Bichlorhydrochinon* genannt worden ist, sich aus der farblosen Lösung in sternförmig zusammengruppirten, langen Nadeln absetzt, welche erhalten wird, wenn man das Bichlorchinon mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure erwärmt. Aus einer verdünnten Lösung setzt es sich in kurzen und dicken Prismen ab. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{12}	40,24	40,28
H^4	2,25	2,23
Cl^2	—	39,62
O^4	—	17,87,

welches Resultat die Formel $C^{12}H^4Cl^2O^4$ gibt und darlegt, dass Wasser bei der Bildung desselben zersetzt worden ist, wie folgende Vorstellung ausweist:

$$C^{12}H^2Cl^2O^4 + 2\dot{S} + 2\dot{H} = C^{12}H^4Cl^2O^4 + 2\ddot{S}.$$

Das farblose Bichlorhydrochinon krystallisirt in sehr schönen perlmutterglänzenden Krystallen, welche denen der Oxalsäure ähnlich aussehen, wenn man die Lösung desselben in Essigsäure der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es schmeckt brennend, aber es ist geruchlos. Bei + 120° fängt es an zu subliminiren, aber es schmilzt erst bei 164° zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder farblos wird. Es verbrennt mit einer sehr leuchtenden und grünen Flamme, löst sich leicht in Aether, Alkohol, warmer Essigsäure und in siedendem Wasser, aber dagegen wenig in kaltem Wasser. Mit Kalilauge bildet es eine farblose Lösung, welche in der Luft zuerst grün, dann roth wird, und hierauf bald ein violettes Pulver absetzt. Von Ammoniak wird es mit gelber Farbe aufgelöst, die Lösung wird bald roth und gibt mit Chlorwasserstoff einen braunen Niederschlag, welcher einen amorphen und einen krystallinischen Körper zu enthalten scheint. Es ist unlöslich in kalter concentrirter Schwefelsäure, aber in der Wärme löst es sich darin auf und wird dann durch Wasser wieder krystallinisch abgeschieden. Durch siedende concentrirte Chlorwasserstoffsäure wird es nicht zersetzt. Durch Behandlung des Chlorbihydrochinons mit Salpetersäure wird dasselbe sogleich in Bichlorchinon verwandelt, was auch der Fall ist, wenn man eine warme Lösung davon in Wasser mit einer hinreichenden Quantität Eisenchlorid vermischt.

Violettes und gelbes Bichlorhydrochinon.

Wendet man jedoch dabei nur so viel Eisenchlorid an, dass die Lösung dunkler wird, so scheidet sich eine Verbindung in kleinen violetten oder grösseren grünschwarzen Krystallen ab, welche in Betreff der Zusammensetzung in ihrer Art dem grünen

Hydrochinon entsprechen. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wiewohl unter Abscheidung von metallischem Silber, wenn man eine Lösung von dem Bichlorhydrochinon in Spiritus mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, aber der dadurch entstehende krystallinische Niederschlag ist entweder violett oder gelb, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger concentrirt war und ungleich viel Alkohol enthielt. Wird die Silberlösung dabei gekocht, so geschieht die Zersetzung vollständiger, jedoch wird in einem solchen Falle nicht mehr als 1 doppelatom Wasserstoff oxydirt, woraus folgt, dass das Bichlorhydrochinon die beiden Wasserstoff-Aequivalente in einer anderen Form gebunden enthält. Das *violette Bichlorhydrochinon* wird, ausser auf die angeführte Weise durch Eisenchlorid, auch erhalten, wenn man Bichlorchinon in der Wärme mit einer Lösung von farblosen Bichlorhydrochinon behandelt. In beiden Fällen bildet sich eine dunkelbraune Lösung, woraus beim Erkalten dunkelviolette, sternförmig zusammengruppirte Prismen anschiessen, von denen die Mutterlauge mit ein wenig kaltem Wasser abgewaschen wird. Diese violette Verbindung verliert schon bei + 70° oder auch beim Trocknen über Schwefelsäure Wasser und wird dadurch gelb. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{12}	36,90	36,79
H^5	2,75	2,55
Cl^2	—	26,18
O^6	—	24,48,

was der Formel $C^{12}H^5Cl^2O^4 + 2\dot{H}$ entspricht, denn der Verlust an Wasser betrug bei einem Versuch 9,09 Procent, während er nach der Rechnung 9,18

Procent sein würde. Es ist fast unlöslish in kalten Wasser, aber es löst sich in siedendem Wasser und in Essigsäure auf, und scheidet sich beim Erkalten aus diesen Lösungen wieder ab, wiewohl es dabei einem Theil nach in das gelbe, d. h. in wasserfreies übergeht. Durch Alkohol, Aether und concentrirte Schwefelsäure wird es gelb. Von kalter und verdünnter Salpetersäure wird es nicht zersetzt, und durch concentrirte Salpetersäure wird es in Bichlorchinon verwandelt. Von Kali und Ammoniak wird es mit grüner Farbe aufgelöst, und die Lösung (welche wenn sie mit Ammoniak bereitet worden war, aber nicht wenn sie mit Kali gemacht wurde, durch Salzsäure blass cochenillroth gefällt wird) wird bald rubinroth. Die Lösung färbt die Haut unbedeutend.

Das *gelbe Bichlorhydrochinon*, welches bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{12}	40,59	40,51
H^5	1,91	1,68
Cl^2	—	39,84
O^4	—	17,97,

was der Zusammensetzungsformel $= C^{12}H^5Cl^2O^4$ entspricht, hat diesen nach eine gewisse Analogie mit dem grünen Hydrochinon. Städeler wirft die Frage auf, ob nicht die Formel für die violette Verbindung $= C^{12}H^5O^4 + \dot{C}l^2$ sei, wodurch die Verwandlung desselben in die gelbe dann davon herrühren würde, dass der Sauerstoff der unterchlorigen Säure Wasserstoff zu Wasser oxydire, wiewohl er nicht strenger die Richtigkeit dieser Ansicht vertheidigt. Die gelbe Verbindung wird bei + 110° roth, nimmt aber ihre gelbe Farbe beim Erkalten wieder an. Bei + 120° schmilzt sie zu einer rothen Flüssigkeit, und dabei zerfällt sie in Bichlorchinon und in weisses Bichlor-

hydrochinon. Sie schmeckt brennend und hat nur einen schwachen Geruch. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser und setzt beim Erkalten einen Theil in der violetten Form wieder ab. Sie löst sich leicht in Alkohol und in Aether, aus welcher letzteren Lösung sie sich beim Erkalten in violetten Krystallen wieder absetzt. Aus ihrer Lösung in concentrirter warmer Essigsäure krystallisirt sie in dünnen dunkelgelben Prismen. Mit Schwefelsäure gibt sie eine gelbe Lösung, aber sie setzt sich daraus mit ihrer früheren Farbe wieder ab, wenn man die Schwefelsäure Wasser aus der Luft anziehen lässt. Gegen Salpetersäure, Kali und Ammoniak verhält sie sich wie die violette Verbindung.

Trichlorchinon.

Behandelt man die festen Producte von der Destillation der Chinasäure mit einer Chlor entwickelnden Mischung mit ein wenig kaltem Alkohol, so löst dieser ein wenig Oel auf, und werden sie darauf mit kaltem 85 procentigem Alkohol so lange macerirt, als man daraus durch Wasser noch etwas ausfällen kann, so erhält man auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag von Chlorchinon und Trichlorchinon, und wird dieser in 60° warmem und angemessen starkem Spiritus wieder aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Trichlorchinon zuerst in gelben Blättern aus, welche abfiltrirt und mehrere Male umkrystallisirt werden müssen, um sie vollkommen von einer Einmengung des erst hinterher in Nadeln krystallisirenden Chlorchinons zu befreien. Das so dargestellte *Trichlorchinon* enthält:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{12}	34,48	34,10
H	0,54	0,47
Cl^{5}	50,10	50,30
O^{4}	14,88	15,13,

so dass es nach der Formel $C^{12}HCl^{5}O^{4}$ zusammengesetzt ist. Es sublimirt sich bei + 130° sehr rasch, aber es schmilzt erst bei 160°, ist geruchlos, schmeckt scharf und kratzend, färbt nicht die Haut, ist unlöslich in kaltem aber etwas löslich in warmem Wasser, wird wenig von kaltem Alkohol aufgelöst, und von verdünntem Alkohol wird es im Sieden in bedeutender Menge aufgelöst, woraus es beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisirt. Gegen starke und verdünnte Essigsäure verhält es sich eben so, wie gegen concentrirten oder verdünnten Alkohol. Von Aether wird es reichlich aufgelöst. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine gelbe Lösung, welche durch Wasser gefällt wird. Von warmer concentrirter Salpetersäure wird es ohne Zersetzung aufgelöst, und beim Erkalten in gelben Blättern daraus wieder abgeschieden. Behandelt man die Krystalle mit Kalilauge, so löst es sich mit grüner Farbe auf, aber die Lösung wird bald nachher rothbraun und scheidet ein neues Kalisalz in langen rothen Nadeln ab, welche von Neuem in Wasser wieder aufgelöst werden können, und aus dieser Lösung kann durch Chlorwasserstoffsäure eine Säure in rothen Krystallen abgeschieden werden. Von concentrirtem Ammoniak wird es ebenfalls zuerst mit grüner Farbe aufgelöst, aber die Lösung färbt sich dann braunroth und setzt beim freiwilligen Verdunsten kleine dunkelbraune Krystalle ab, welche dem Chloranilammoniak analog zu sein scheinen.

Farbloses und gelbes Trichlorhydrochinon.

Das Trichlorchinon löst sich ohne Farbe in warmer flüssiger schwefliger Säure auf, und aus der Lösung schiessen dann beim Erkalten Krystalle von *farblosem Trichlorhydrochinon* an. Wird die Lösung in der Wärme verdunstet, so scheiden sich daraus

ölähnliche Tropfen ab, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren, und zugleich schiesst ein Theil in Blättern oder platten Prismen an. Städeler hat das Trichlorhydrochinon nicht analysirt, aber er glaubt doch aus der Bildungsweise desselben den Schluss ziehen zu können, dass die Zusammensetzung der Formel $C^{12}H^5Cl^3O^4$ entspreche. Es schmilzt bei + bei 30° und sublimirt sich zu farblosen Blättern, riecht schwach aromatisch und schmeckt brennend. Es löst sich wenig in kaltem Wasser auf, aber bedeutend in siedendem, woraus es sich jedoch beim Erkalten nur theilweise wieder absetzt. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und die sauer reagirenden Lösungen geben mit neutralem essigsaurem Bleioxyd weisse Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme auf, und Wasser scheidet es daraus wieder ab, von verdünnter Salpetersäure wird es nicht angegriffen, aber durch concentrirte wird es in gelbes Trichlorchinon verwandelt. Mit Kali gibt es eine farblose Lösung, welche in der Luft allmälig grün, roth und braun wird, und Chlorwasserstoffsäure bildet dann darin einen voluminösen, braunen Niederschlag, welcher unter einem Mikroscope als ein Gemenge von hellgelben Blättern und schwarzbraunen undeutlichen Krystallen erscheint. Was die Farben-Verwandlungen anbetrifft, so verhält es sich gegen Ammoniak eben so, wie gegen Kali, aber es gibt dann mit Salzsäure einen fleischrothen amorphen Niederschlag.

Versetzt man eine Lösung von farblosem Trichlorhydrochinon in schwachem Spiritus mit salpetersaurem Silberoxyd, so setzt sich bald darauf, besonders beim Erwärmen, ein Silberspiegel ab, und beim Erkalten bilden sich kleine gelbe Blätter, welche unter

einem Mikroscope als feine, sehr schiefe vierseitige Tafeln erscheinen. Dasselbe Verhalten findet statt, wenn man Eisenchlorid zu einer Lösung des Chlorhydrochinons in Wasser setzt. Städeler hat wegen Mangel an Material diese gelbe Verbindung nicht genauer untersucht, inzwischen glaubt er doch, dass sie dasselbe sei, wie Woskresenky's [1]) Chlorchinoyl (Chlorchinon Berz.), für welches dieser Chemiker die Formel $C^{12}HCl^{5}O^{4}$ vorgeschlagen hat, dessen Zusammensetzung aber, wie schon Berzelius zeigte, besser mit der Formel $C^{12}H^{2}Cl^{5}O^{4}$ übereinstimmt, und welches also richtiger gelbes Trichlorhydrochinon heissen muss.

Chlorhydroanil. Was das Chloranilin anbetrifft, welches bei der Destillation der Chinasäure mit einer Chlor entwickelnden Mischung gebildet wird, so wäre es wohl am richtigsten, darüber an einem anderen Orte und im Zusammenhang mit anderen Anilinverbindungen das anzuführen, was Städeler als Neues bei der Metamorphose beobachtet hat, inzwischen erlaube ich mir, hier wegen des Zusammenhangs mit dem Vorhergehenden eine Ausnahme zu machen. Wird das Chloranil, $C^{12}Cl^{4}O^{4}$, mit schwefliger Säure gekocht, so geht seine Farbe von Gelb allmälig in Braunweiss über, indem es 2 Doppelatome Wasserstoff aufnimmt und einen neuen Körper bildet, welcher *Chlorhydroanil* genannt worden ist. Wird der so gebildete Körper, nachdem man ihn mit kaltem Wasser gewaschen hat, mit einem Gemisch von Aether und schwachen Spiritus umkrystallisirt, so erhält man ihn

1) Jahresb. XX, 447, woselbst jedoch in so fern ein Druckfehler vorkommt, dass die Formel nicht $C^{12}H^{2}Cl^{5}O^{5}$ ist, sondern $= C^{12}H^{2}Cl^{5}O^{5}$.

in Blättern, welche in Masse gesehen wohl noch einen Stich ins Braune zeigen, die aber völlig weiss werden, wenn man sie in siedender Essigsäure auflöst und aus dieser krystallisiren lässt, wobei der braun färbende Körper in der Lösung zurückbleibt. Er besitzt dann folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{12}	29,46	29,08
H^2	0,90	0,81
Cl^4	—	57,21
O^4	—	12,90

welche mit der Formel $C^{12}H^2Cl^4O^4$ übereinstimmt. Das Chlorhydroanil verändert sich nicht bei + 150°, aber bei + 160° fängt es an schwach braun zu werden, und bei + 215°—220° wird es dunkelbraun, in welcher Temperatur dasselbe rasch sublimirt. In höherer Temperatur schmilzt es. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether, und diese Lösungen, welche sauer reagiren, werden durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es weder aufgelöst noch verändert, selbst in der Wärme. Von verdünnter kalter Kalilauge wird es aufgelöst, aber durch Säuren daraus krystallinisch wieder niedergeschlagen. Geschieht dagegen die Lösung in der Wärme, so schiesst daraus beim Erkalten ein prismatisches, wenig gefärbtes Kalisalz an, welches sich aber in der Luft bald färbt. Von Ammoniak wird es besonders in der Wärme aufgelöst, und vermischt man die Lösung mit Salzsäure, so färbt sie sich zwar violett, aber sie setzt nichts ab. Setzt man Eisenchlorid oder verdünnte Salpetersäure zu der Lösung in Wasser, so färbt sie sich beim Erwärmen gelb, und dieses findet auch

statt, wenn man die Lösung in schwachem Spiritus mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, und wird das dabei ausgeschiedene metallische Silber abfiltrirt, so schiessen aus der Flüssigkeit beim Verdunsten gelbe rhombische Tafeln an, welche wahrscheinlich eine Verbindung von 1 Atom Chloranil mit 1 doppelatom Wasserstoff sind. Gleichwie es mit dem Bi- und Trichlorhydrochinon der Fall ist, so färbt sich auch das Chlorhydroanil durch unterchlorigsaures Natron grün, aber während sich bei den beiden ersteren Körpern keine krystallinische Verbindung dabei abscheidet, so ist dieses doch der Fall mit dem letzteren, und diese Krystalle sind in Wasser und in Alkohol auflöslich, sie geben beim Erhitzen Chloranil, mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Laurent[1]) hat das Chinon und die Derivate desselben einer kritischen Prüfung unterworfen, wobei er sich hauptsächlich auf die älteren Analysen von Wöhler und Woskresensky stützt. Dabei ist er in mehreren Fällen zu denselben Resultaten gekommen, wie die im Vorhergehenden mitgetheilten, aber in einigen Fällen weicht er davon ab. Da seine Prüfung ausserdem eine vielfach abweichende Nomenklatur enthält, so habe ich geglaubt, hier das Erscheinen von Laurent's Abhandlung nur anzeigen zu müssen.

Veränderung der Kaffeegerbsäure durch Kali.

Liebich[2]) hat einige Versuche über die Einwirkung des Kali's auf die Kaffeegerbsäure in Berührung mit der Luft angestellt. Wird diese Säure mit Kali neutralisirt, so färbt sich die Lösung sogleich hellbraun, und die Stärke dieser Färbung nimmt allmälig

1) Revue scientif. XXXIV, 190.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 57.

zu. Wird die Flüssigkeit, nachdem sie 8 Tage lang der Luft ausgesetzt gewesen ist, mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so bildet sich ein Niederschlag, für dessen Zusammensetzung Liebich die Formel $4(C^{12}H^{5}O^{6}\dot{P}b) + (C^{12}HO^{5})^{2}\dot{P}b^{3}$ berechnet. Lässt man aber die Lösung in Kali noch 8 Tage länger an der Luft stehen, so bildet essigsaures Bleioxyd dann einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $5(C^{12}H^{4}O^{7}\dot{P}b^{2}) + (C^{12}H^{4}O^{7}\dot{P}b)$ entspricht. In Folge dieser Resultate ist Liebich der Ansicht, dass sich eine Säure von der Zusammensetzung $= C^{12}H^{4}O^{7}$ gebildet habe, welche in dem letzten Salze mit Bleioxyd sowohl zu einer neutralen als auch basischen Verbindung vereinigt sey. Dies ist alles, was er darüber angiebt.

Czyrniansky[1]) hat einige Beobachtungen über einige nicht flüchtige Säuren gemacht, welche in der Valerianawurzel enthalten sind, und von denen die eine erhalten wird, wenn man die Wurzel mit warmem wasserfreien Alkohol auszieht, die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd fällt, den Niederschlag mit Alkohol auswäscht und ihn dann in Wasser zertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag, welcher in der Luft grün wird, und dessen Zusammensetzung mit der Formel $C^{14}H^{9}O^{8}$ übereinstimmt. Die freie Säure wird rasch in der Luft zersetzt, sie reducirt Silbersalze, und nimmt mit Eisenoxydsalzen keine grüne Farbe an. Setzt man zu der von dem ersten Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit Ammoniak, so entsteht ein Bleiniederschlag, in welchem die Säure nach der Formel $C^{12}H^{8}O^{9}$ zusammengesetzt

Nicht flüchtige Säuren in der Valerianawurzel.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 21.

seyn soll, und welche, wenn man ihre Lösung in Wasser in Wasserstoffgas verdunstet, zu krystallisiren scheint. Sie reducirt ebenfalls Silbersalze, aber sie giebt mit Bleisalzen keinen Niederschlag.

Caprylon. Guckelberger[1]) hat *Caprylon* dadurch dargestellt, dass er ein Gemisch von 1 Theil caprylsaurem Baryt und 2 Theilen Kalkhydrat in einer Retorte rasch und bis zum schwachen Glühen erhitzte. Während der Operation entwickelten sich weisse Dämpfe, die sich in einer angelegten Vorlage zu einer gelben, ölartigen Flüssigkeit condensirten, welche nach kurzer Zeit zu einer gelben butterartigen Masse erstarrte. Durch Pressen zwischen Löschpapier kann die gelbfärbende Masse abgeschieden werden, so dass eine weisse krystallinische Masse übrig bleibt, welche durch Umkrystallisirungen mit Alkohol gereinigt wird. Das so gereinigte Product, welches das Caprylon ist, gleicht im Ansehen dem chinesischen Wachs, ist geruch- und geschmacklos, leichter als Wasser, hat aber ein grösseres specifisches Gewicht als 0,89. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, krystallisirt aus Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln. Schmilzt bei + 40° und erstarrt dann bei + 38° zu einer krystallinischen Masse. Kocht bei + 178° und destillirt in dieser Temperatur über, ohne zersetzt zu werden. Durch Kali wird es nicht zersetzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{15}	79,08	79,27	79,64
H^{15}	13,41	13,23	13,27
O	7,51	7,41	7,09,

woraus folgt, dass die Formel dafür = $C^{15}H^{15}O$ ist,

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 201.

und dass es dadurch aus wasserfreier Caprylsäure entsteht, dass die Elemente für 1 Atom Kohlensäure aus dieser austreten. Das Caprylon wird in der Kälte selbst nicht von rauchender Salpetersäure angegriffen, aber dagegen wirkt Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht sehr stark auf schmelzendes Caprylon ein. Lässt man das Gas, welches sich dabei entwickelt, durch Wasser streichen, so nimmt dieses davon einen ätherartigen Geruch an, während sich das Caprylon zu einer dunkelgelben ölartigen Flüssigkeit zersetzt, welche schwerer als Wasser ist, und welche sich schwierig darin auflöst. Das neu gebildete Product, welches dem analog zu sein scheint, welches Chancel durch die Behandlung von Butyron mit Salpetersäure erhielt, löst sich leicht in verdünnten Alkalien, und die Lösung desselben in Ammoniak giebt mit den Salzen von Silber und Blei gelbe Niederschläge.

Das ölartige Zersetzungsproduct, welches ausser dem Caprylon bei der Destillation des caprylsauren Baryts gebildet wird, ist von Guckelberger wegen Mangel an Material nicht genauer untersucht worden. Derselbe bemerkt jedoch, dass einige Reactionen auf den Gehalt an einen aldehydartigen Körper hinzudeuten schienen, weil Kali beim Erwärmen damit die Bildung eines braunen Körpers bewirkt, und Silber aus einer Silberlösung reducirt wird, wenn man Ammoniak hinzufügt und erhitzt.

Trockne Destillation des camphersauren Kalks.

Gerhardt [1]) und Lies-Bodart haben gemeinschaftlich den camphersauren Kalk der trocknen Destillation unterworfen, und sie rathen diese Operation mit kleineren Portionen vorzunehmen. Es geht dabei

1) Revue scientif. XXXIV, 385.

ein braunes Oel über, welches durch Rectification gereinigt wird, welches aber, wahrscheinlich in Folge des Einflusses der Luft, immer einen Stich ins Gelbe behält. Es färbt sich in der Luft dunkel, ist schwerer als Wasser, riecht scharf, kocht bei + 208°, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.				Berechnet.
C^{18}	77,7	78,1	77,9	77,6	78,2
H^{14}	10,6	10,0	10,2	10,0	10,1
O^{2}	11,7	11,9	11,9	12,4	11,7,

was mit der Formel $C^{18}H^{14}O^{2}$ übereinstimmt, welche durch das specifische Gewicht desselben in Gasform ihre Bestätigung erhält, indem dieses = 4,982 gefunden wurde, während dasselbe nach der Formel berechnet = 4,843 seyn würde, wenn man dabei annimmt, dass sich die Volumina der Elemente auf

Phorone. ¼ condensirt haben. Dieser Körper, welcher *Phorone* genannt worden ist, ist dann dadurch gebildet worden, dass 2 Atome camphersaurer Kalk die Bildung von 2 Atomen kohlensaurem Kalk und 1 Atom Phorone veranlasst haben, indem die geringe Quantität Theer, welche bei der Bereitung gebildet wird, von der Einwirkung der Luft auf die Phorone herzurühren scheint. Die Phorone löst sich in Schwefelsäure mit blutrother Farbe auf, aber Wasser scheidet sie daraus wieder ab. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird sie in eine harzartige Masse verwandelt. Mit Kali-Kalk scheint sie eine Verbindung einzugehen, denn das damit gemachte Gemisch kann 20 — 30° über den Siedepunkt des Phorons erhitzt werden, ohne dass etwas überdestillirt, und erst bei + 240° destillirt eine Flüssigkeit über, welche jedoch eine andere Beschaffenheit als Phoron zu haben scheint. Wird das Phoron der Destillation mit wasserfreier

Phosphorsäure unterworfen, so erhält man Cumin (Cumene Gerh.) = $C^{18}H^{12}$.

Porrisäure und ihre Derivate.

Bekanntlich ist über die Zusammensetzung der Porrisäure (Euxanthinsäure Erdmann) von ihrer Entdeckung an und über ihre Metamorphosen-Producte eine gewisse Unsicherheit übrig geblieben, indem Stenhouse und Erdmann, die einzigen Chemiker, welche sich damit beschäftigt haben, verschiedene Ansichten über gewisse Hauptpunkte haben. Laurent[1]) hat nun Erdmann's Versuche einer genaueren Prüfung unterworfen, und selbst zugleich einige analytische Bestimmungen hinzugefügt, und er hat dabei gefunden, dass bei der Bildung von Porron aus der Porrisäure kein anders Gas als Kohlensäuregas entwickelt wird, und dass die einatomige wasserhaltige Säure zusammengesetzt ist aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{42}	56,37	56,5
H^{18}	4,07	4,0
O^{22}	39,56	39,5,

= $C^{42}H^{18}O^{22}$ = $Pr\dot{H}$. Hiernach ist er der Ansicht, dass Erdmann's Analysen des Hydrats der Säure $Pr\dot{H}^{4}$, des Kalisalzes $\dot{K}Pr\dot{H}$, des Bleioxydsalzes = $\dot{P}bPr$, des basischen Bleioxydsalzes = $\dot{P}bPr + \dot{P}b\dot{H}$, des basischen Talkerdesalzes = $\dot{M}gPr + \dot{M}g\dot{H}$, des Silbersalzes = $\dot{A}gPr$, der Chlorporrisäure = $C^{42}H^{16}Cl^{2}O^{22}$, der Bromporrisäure = $C^{42}H^{16}Br^{2}O^{22}$, der Porrisalpetersäure = $C^{42}H^{16}O^{20}\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ und des Bleisalzes derselben = $C^{42}H^{16}O^{20}\dot{P}b\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}\dot{P}b$ besser damit übereinstimmen, dass die Porrisäure nach der angeführ-

1) Revue scientif. XXXIV, 377.

ten Formel zusammengesetzt ist, wodurch auch die Zusammensetzung des Porrons nach Laurent

	Gefunden	Berechnet
C^{40}	68,73	68,96
H^{12}	3,47	3,40
O^{12}	27,80	17,64,

welche der Formel $C^{40}H^{12}O^{12}$ entspricht, besser in Betreff der Bildung erklärt wird, weil bei der Bildung desselben nur Kohlensäure und Wasser gleichzeitig entstehen können, wie aus der folgenden Vorstellung zu ersehen ist:

$$C^{42}H^{17}O^{21} + \dot{H} = C^{40}H^{12}O^{12} + 2\ddot{C} + 6\dot{H}.$$

Für das Chlorporron wird dann die Formel $C^{42}H^{14}Cl^{3}O^{12}$. Dagegen konnte für die Porrischwefelsäure (oder Hamothionsäure, wie sie auch genannt worden ist) keine wahrscheinliche Formel aufgestellt werden, welche über ihre und der gleichzeitigen Bildung von Porron gehörige Rechenschaft gibt, wenn man die Porrisäure mit Schwefelsäure behandelt.

Was endlich die von Erdmann entdeckten Säuren: Kokkinonsäure (Coccinsäure, Berz.), Porphyrinsäure (Porronsalpetersäure, Berz.) und Oxyporphyrinsäure (Oxyporronsalpetersäure, Berz.) anbetrifft, so stellt Laurent auch für diese neue Ansichtsformen auf, die jedoch weder auf eigne Versuche noch auf eine genauere Prüfung der älteren Untersuchungen gegründet sind, so dass ich sie hier übergehen zu müssen glaube.

Einwirkung des Chlors auf Anilsalpetersäure. Stenhouse[1]) hat gefunden, dass die Anilsalpetersäure durch Chlor angegriffen wird, indem bei der Digestion dieser mit einem Gemisch von chlorsaurem Kali und Salpetersäure nur Chloranil gebildet

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 253.

wird, ohne dass dabei gleichzeitig auch Chlorpikrin entsteht. Dasselbe findet statt, wenn man Chlor in eine gesättigte Lösung von Anilsalpetersäure einleitet. Kocht man die Anilsalpetersäure mit einer Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde, so bildet sich kein Chlorpikrin, aber die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun, und durch Chlorwasserstoffsäure wird dann daraus ein unkrystallisirbares Harz in gelben Flocken abgeschieden. Die Einwirkung des Chlors auf Anilsalpetersäure bietet, insofern dadurch Chloranil gebildet wird, ein gutes Mittel dar, um diese Säure von Einmengungen von Pikrinsalpetersäure, Styphninsäure und Chrysinsäure (Chrysaminsäure, Schunck) zu trennen, weil diese Säuren bei der Einwirkung des Chlors stets die Bildung von Chlorpikrin veranlassen.

Chlorpikrin.

Cahours[1]) hat das Chlorpikrin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^2	7,09	7,10	7,2
Cl^5	64,59	—	65,0,

wonach er die von Stenhouse[2]) für diesen Körper angegebene Zusammensetzungsformel corrigirt und in $C^2H^5NO^4$ als die richtige verändert, mit dem Bemerken, dass sie in sofern eine Uebereinstimmung mit dem Chloroform darbiete, dass in diesem 1 Doppelatom Wasserstoff durch $\dddot{N}$ ersetzt worden sey.

Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe.

Mulder[3]) hat nun seine ausführliche Untersuchungen über die Producte bekannt gemacht, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe entste-

---

1) Revue scientif. XXXIV, 170.
2) Jahresbericht XXIX, 241.
3) Buchn. Repert. II, 62, 145. Journal für prakt. Chem. XLVIII, 1. Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 285.

hen. Ich bedauere es, dass diese reichhaltige Arbeit mir nicht durch eine vollständigere Uebersetzung in allen ihren Theilen bekannt geworden ist, so dass ich, als der holländischen Sprache unkundig, gezwungen bin, die Angaben über Aloetinsäure, Aloeresinsäure, Chrysetinsäure, Chryjodin, Chrysindin-Ammoniumoxyd und deren nächste Derivate für diesen Bericht aus dem Auszuge zu nehmen, welcher von der Original-Abhandlung mir zu Händen gekommen ist.

Wendet man die Salpetersäure bei ihrer Einwirkung auf Aloe in unzureichender Menge an, oder lässt man sie nicht bei der Destillations-Wärme darauf einwirken und giesst man die in die Vorlage überdestillirende Salpetersäure nicht in die Retorte zurück, so erhält man hauptsächlich Aloetinsäure, dagegen aber wird erst dann, wenn das letztere geschieht und wenn man 8 Theile starker Salpetersäure auf 1 Theil Aloe anwendet, die von mehreren Chemikern sogenannte Chrysaminsäure erhalten, die ich jedoch aus Gründen, welche in dem vorigen Jahresberichte angeführt worden sind, Chrysinsäure nennen will. Behandelt man diese Chrysinsäure weiter mit noch mehr Salpetersäure, so entsteht die Säure, welche früher Chrysolepinsäure genannt worden ist, von welcher Säure aber nachher mehrere Chemiker dargelegt haben, dass sie mit der bereits bekannten Pikrinsalpetersäure identisch ist. Die Chrysinsäure ist in Wasser schwerer löslich als die Pikrinsalpetersäure, und sie kann daher von dieser dadurch gereinigt werden, dass man sie mit Wasser behandelt. Von dem der Aloe eingemengten Sand wird sie darauf durch Umkrystallisirung ihres Kalisalzes befreit, aus dem man sie dann durch im geringen Ueberschuss zugesetzte Salpetersäure wieder abscheidet, durch

welche dann auch noch vorhandene Einmengungen von Aloeresinsäure und Aloetinsäure oxydirt und ebenfalls in Chrysinsäure verwandelt worden. Da die Darstellung des Kalisalzes für die Bereitung der Säure sehr wichtig ist, diese Säure aber durch Einwirkung von überschüssigem freien Alkali leicht metamorphosirt wird, so bereitet man das in Rede stehende Kalisalz am besten auf die Weise, dass man die Chrysinsäure in einem Mörser mit einer Lösung von kohlensaurem Kali zusammenreibt, wodurch eine gelatinöse Verbindung entsteht, aus der man dann auf einem Filtrum einen Ueberschuss an kohlensaurem Alkali durch Waschen entfernt. Anstatt des kohlensauren Kali's kann man auch essigsaures Kali anwenden, und in diesem Falle kann man das Gemisch selbst kochen, weil die Essigsäure dabei frei wird und die Chrysinsäure gegen Veränderung schützt. Es ist jedoch besser kohlensaures Kali anzuwenden, wenn es sich darum handelt, das neutrale chrysinsaure Kali darzustellen.

Chrysinsäure.

Die Chrysinsäure ist gewöhnlich amorph, zuweilen auch krystallinisch, besonders wenn sie sich aus einer durch Salpetersäure sehr sauren Flüssigkeit abgesetzt hat. Sie ist rein gelb, zuweilen mit einem Stich ins Grüne, oder auch hellgelb; ist sie aber orangefarbig, so deutet dies auf eine Einmischung von Aloetinsäure oder Aloeresinsäure hin. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser, aber sie färbt dieses roth. Von siedendem Wasser wird sie in grösserer Menge aufgelöst, und die Lösung ist dann purpurroth. Leichter löst sie sich in Alkohol und in Aether. Sie ist eine starke Säure, welche nicht allein Essigsäure aus ihren Salzen austreibt, sondern selbst Chlorbarium und schwefelsaures Natron zersetzt. Von Salpeter-

säure wird sie wenig aufgelöst und nur unbedeutend verändert, wiewohl sie durch eine längere Einwirkung derselben in Pikrinsalpetersäure verwandelt wird. Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure wird sie nicht verändert, aber concentrirte Schwefelsäure zerstört sie, wie weiter unten angeführt werden soll. Kaustisches und kohlensaures Kali und Natron zersetzen die Chrysinsäure im Sieden, und dasselbe geschieht auch mit kaustischem Baryt und Kalk. Durch Ammoniumsulfhydrat färbt sie sich schön veilchen- oder indigoblau. Mit Ammoniak bildet sie keine Salze. Durch Kochen mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure scheint sie sich nicht zu verändern. Sie schmilzt in der Wärme, giebt dann gelbe Dämpfe aus, und in stärkerer Hitze wird sie zersetzt, wobei sie Ameisensäure, salpetrige Säure und Cyanwasserstoffsäure giebt, und eine kohlige Masse zurücklässt. Mulder fand die Chrysinsäure zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	39,7	39,9	40,1
H^2	1,0	1,1	0,9
N^2	13,0	—	13,3
O^{12}	46,3	—	45,7,

was der Formel $C^{14}HN^2O^{11} + \dot{H} = Chr + \dot{H}$ entspricht. Die in Fabriken im Grossen dargestellte und im Handel vorkommende Chrysinsäure hat sich bei Mulder's Analyse ganz rein herausgestellt.

Mulder glaubt, dass die wasserfreie Chrysinsäure eine Verbindung von Oxalsäure und Salpetersäure mit einem noch nicht isolirten Gliede sey, und er betrachtet sie als zusammengesetzt aus:

$$C^{12}HN^2O^5 + \ddot{C} + \ddot{N}.$$

Die hier beschriebene Chrysinsäure kann auch noch in einer anderen Modification dargestellt werden, und in dieser wird sie erhalten, wenn man die Chrysinsäure in einem Oelbade mit Schwefelsäure kocht, die mit 3—4 Theilen Wasser verdünnt worden ist. Sie löst sich dabei zu einem braunen Liquidum auf, und wird dann daraus durch Wasser in Gestalt eines *grünen* Pulvers wieder ausgefällt. Dieses Pulver bildet jedoch durch siedende Behandlung mit Kali wieder gewöhnliches chrysinsaures Kali. Diese dunkelgrüne Modification der Chrysinsäure verwandelt sich durch Kochen mit Wasser wieder in die gelbe Modification. Zuweilen erhält man durch das Kochen mit Schwefelsäure ein ölartiges Pulver, und in diesem Falle geht sie leichter wieder in die gelbe Modification zurück. Durch drei damit ausgeführte Analysen hat es sich herausgestellt, dass sie eben so zusammengesetzt ist, wie die gelbe Chrysinsäure, und dass also die Zusammensetzung der Formel $C^{14}HN^{2}O^{11} + \dot{H}$ entspricht. Mit Basen bildet sie keine andere Verbindungen, wie die gelbe Chrysinsäure und sie scheint durch die Basen in diese letzteren umgesetzt zu werden.

Grüne Chrysinsäure.

Chrysinsaures Kali bildet Krystallblätter von grüngelber Farbe und einem helleren Glanz. Zuweilen spielt die Farbe desselben in Purpur und Roth. Hat sich dieses Salz aus einer rasch abgekühlten Lösung abgesetzt, so ist es amorph, nicht grün und zeigt dann auch nicht jenes Farbenspiel, sondern es ist dunkelroth und violett. Das lufttrockne Salz ist nach der Formel $\dot{K}Chr + 3\dot{H}$ zusammengesetzt. Es verliert, wiewohl langsam, bei + 120° sein Krystallwasser, worauf es sich bei der Analyse zusammengesetzt zeigte aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	34,1	33,9
H	0,8	0,4
N^{2}	11,2	11,3
O^{11}	35,3	35,4
$\dot{K}$	18,6	19,0,

was der Formel $\dot{K}C^{14}HN^{2}O^{11}$ entspricht. Dieses Salz verpufft beim Erhitzen gleichwie die folgenden, und es wird durch concentrirte, aber nicht durch verdünnte, Säuren zersetzt.

Chrysinsaures Natron bildet eine rothe Gelée, wenn man die Chrysinsäure mit essigsaurem Natron zusammenreibt. Kühlt man dann die gesättigte Lösung desselben in Wasser rasch ab, so scheidet es sich als ein rothes Pulver ab, welches zuweilen die grüngelbe Farbe des Kalisalzes hat. Beim langsamen Abkühlen wird es krystallinisch. Nach der Analyse auf den Gehalt an Natron und an Wasser entspricht es der Formel $\dot{N}aChr + 3\dot{H}$.

Chrysinsaure Baryterde, $\dot{B}aChr + 5\dot{H}$, ist ein rothes und in Wasser vollkommen unlösliches Salz welches beim Erhitzen bis zu + 100° bald 3 Atome Wasser verliert, darauf wiewohl höchst langsam noch 1 Atom davon, und das letzte Atom erfordert eine höhere Temperatur um ausgetrieben zu werden. Es ist auf den Gehalt an C, H, $\dot{H}$ und $\dot{B}a$ analysirt worden.

Chrysinsaure Strontianerde ist ein hell purpurfarbiges uud in Wasser etwas lösliches Salz.

Chrysinsaure Kalkerde ist auf den Gehalt an Wasser und an Kalk analysirt, wonach sie der Formel $\dot{C}aChr + 6\dot{H}$ entspricht.

Chrysinsaure Talkerde ist hellroth und in Wasser ziemlich löslich. Nach der Analyse auf den Gehalt

an $\dot{H}$ und an $\dot{Mg}$ wird sie durch die Formel $\dot{Mg}Chr + 6\dot{H}$ ausgedrückt.

Chrysinsaures Zinkoxyd ist purpurfarbig und wenig löslich in Wasser.

Chrysinsaures Eisenoxydul ist dunkelviolett und ziemlich leicht löslich.

Chrysinsaures Eisenoxyd hat dieselbe Farbe, ist aber schwerer löslich.

Chrysinsaures Cadmiumoxyd ist dunkel purpurfarbig, und sehr löslich in Wasser.

Chrysinsaures Zinnoxydul. Setzt man die Chrysinsäure zu einer Lösung von Zinnchlorür, so nimmt die Flüssigkeit zuerst eine violette und darauf eine indigoblaue Farbe an, aber es schlägt sich dabei nichts nieder. Die Farbe wird in der Wärme schöner, und es scheint davon Anwendung in der Färbekunst gemacht werden zu können.

Chrysinsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}Chr + 5\dot{H}$, ist schön roth und ziemlich auflöslich. Es wurde auf den Gehalt an $\dot{H}$ und $\dot{Mn}$ analysirt.

Chrysinsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}Chr + 4\dot{H}$, schlägt sich, wenn es rein ist, mit dunkelrother Farbe nieder. Es wurde auf den Gehalt an $\dot{Cu}$ und $\dot{H}$ analysirt.

Chrysinsaures Bleioxyd ist nach der Bestimmung des Gehalts an $\dot{H}$ und $\dot{Pb}$ = $\dot{Pb}Chr + 5\dot{H}$, und es wird neutral erhalten, wenn man die Chrysinsäure bei + 80° mit neutralem essigsaurem Bleioxyd zusammenreibt, und dann eine Zeitlang damit digerirt, wobei die Säure allmälig eine rothe Farbe annimmt. Wird dagegen eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd in der Wärme mit einer Lösung von chrysinsaurem Kali gefällt, so bekommt man ein *basisches Salz*, zu-

sammengesetzt nach der Formel $\dot{P}b^2C^{14}\text{Ħ}Ň^2O^{11}$, indem die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{14}	20,28	19,8
Ħ	0,61	0,2
$Ň^2$	6,20	6,6
O^{11}	21,31	20,8
$\dot{P}b^2$	51,90	52,6.

Chrysinsaures Kobaltoxydul ist gelbbraun und wenig auflöslich.

Chrysinsaures Nickeloxydul ist schön purpurfarbig und in Wasser löslich.

Chrysinsaures Quecksilberoxydul ist purpurfarbig roth und wenig löslich.

Chrysinsaures Quecksilberoxyd scheint auflöslich zu seyn.

Chrysinsaures Chromoxyd ist schmutzig braun und schwer löslich.

Chrysinsaures Silberoxyd schlägt sich dunkel violett nieder, wenn man salpetersaures Silberoxyd in eine warme Lösung von der Chrysinsäure tropft, aber dieses geschieht nicht, wenn die Lösung sauer ist.

Chrysinsaures Goldoxyd schlägt sich gelbbraun nieder und ist in warmem Wasser auflöslich.

Chrysinsaures Platinoxyd ist schmutzig gelb und fast unauflöslich.

Chrysaminsaures Ammoniumoxyd. Chrysamid.

Die *Chrysinsäure bildet beim Behandeln mit Ammoniak* kein Ammoniumoxydsalz, indem, wenn man die erhaltene Lösung nachher mit Salpetersäure versetzt, keine Chrysinsäure mehr niedergeschlagen wird, was aber doch nach anhaltemdem Kochen damit wieder stattfindet. Auch schlagen sich nicht die Salze von Baryt und Bleioxyd der Chrysinsäure nie-

der, wenn man die Lösung dieser Säure in Ammoniak mit löslichen Salzen von Baryt oder Bleioxyd versetzt. Als Mulder trocknes Ammoniakgas bei + 100° über Chrysinsäurehydrat leitete, fand er, dass die Säure 4,8 Procent Wasser verlor, dass sie aber doch ihr Gewicht um 4 Procent vermehrte. Das dadurch gebildete Product wurde dann bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{14}	38,00	37,62	38,6
H^{4}	2,08	2,07	1,8
N^{5}	—	19,15	19,3
O^{11}	—	41,16	40,3.

In Folge dieses Resultats betrachtet er das Product als ein Amid, welches er *Chrysamid* nennt, gebildet in folgender Art:

$$C^{14}H^{2}N^{2}O^{12} - \dot{H} + NH^{3} = C^{14}H^{4}N^{5}O^{11} =$$
$$C^{14}H^{2}N^{2}O^{11} + NH^{2},$$

wenn Ammoniakgas über die Säure geleitet wird. Es ist also ein Amid des Hydrats der Chrysinsäure. Nach dieser Ansicht hätte der Wasserverlust 4,3 und die Gewichtszunahme 3,8 Proc. betragen müssen, was also sehr nahe mit den Resultaten der Versuche übereinstimmt. Die Bildung dieses Amids erscheint höchst ungewöhnlich, und daher glaube ich, dass die Natur der in Rede stehenden Verbindung auf eine ganz andere Weise erklärt werden muss, was auch aus mehrern andern Eigenschaften der Verbindung deutlich hervorgeht, besonders aus der, dass sie mit Basen salzartige Verbindungen eingehen kann, wobei wahrscheinlich, was jedoch nicht genauer untersucht worden ist, nachher Ammoniak in der Flüssigkeit bleibt, da nämlich die so gebildete Verbindung in Wasser unlöslich ist. Ich halte diese Verbindung nur

für ein Ammoniumoxydsalz von der Aminsäure der Chrysinsäure, d. h. für *chrysaminsaures Ammoniumoxyd*, in welchem zwar die Elemente nach den in der Formel angegebenen Verhältnisse gegen einander enthalten sind, aber in der doppelten Anzahl von Atomen, wonach die richtige Formel $= NH^2C^{14}HN^2O^{10} + N\dot{H}^4C^{14}HN^2O^{11} = AdC^{14}HN^2O^{11} + \dot{A}mChr$ werden würde. Diese Verbindung hat eine violette Farbe, löst sich in Wasser und besonders in Alkohol und Aether mit violetter Farbe auf und krystallisirt daraus in violett-goldgrünen Blättern. Sie verändert sich nicht durch Salpetersäure, wenn man sie nicht längere Zeit damit behandelt. Verdünntes kaustisches Kali verwandelt die violette Farbe der Lösung in Braun, und concentrirte Kalilauge bildet damit chrysinsaures Kali unter Entwickelung von Ammoniak. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe auf und scheidet sich aus der Lösung durch wenig Wasser grüngelb wieder ab; setzt man aber mehr Wasser auf einmal hinzu, so entsteht die Verbindung von Neuem wieder. Durch anhaltende Einwirkung der Schwefelsäure bildet sich Chrysinsäure. Kocht man die Verbindung längere Zeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure, so wird die freie Chrysaminsäure in Gestalt eines grünen Pulvers abgeschieden, während schwefelsaures Ammoniumoxyd in der Lösung bleibt. In ihrer Lösung in Wasser bildet Salpetersäure einen flockigen Niederschlag.

Behandelt man die Chrysinsäure auf nassem Wege mit flüssigem Ammoniak, so bildet sich dieselbe Verbindung. Im Anfange ist die Verbindung roth, und sie bringt dann beim Behandeln mit Salpetersäure leicht Chrysinsäure hervor; aber sie wird bald violett und sie erfordert in diesem Falle Siedhitze, um

die frühere Chrysinsäure wieder zu bilden. Die auf nassem Wege hervorgebrachte Verbindung scheint Wasser zu enthalten und der Formel $AdC^{14}\bar{H}N^{2}O^{10} + \dot{A}mChr + 4\dot{H}$ zu entsprechen; aber dieses Wasser verliert sie leicht in höherer Temperatur und beim Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume.

Das chrysaminsaure Ammoniumoxyd giebt, wenn man die Lösung desselben in Wasser mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Wasser vermischt, einen flockigen violetten Niederschlag, welcher in Wasser nicht, aber in Alkohol auflöslich ist.

Die *Aloetinsäure* wird auf die Weise dargestellt, dass man 1 Theil Aloe mit 8 Theilen starker Salpetersäure erwärmt, bis eine Entwickelung von Stickoxydgas anfängt. Das Liquidum wird darauf von Neuem erwärmt und verdunstet, wobei sich dann ein gelbes Pulver absetzt, welches sich auf Zusatz von Wasser vermehrt. Dieses Pulver wird mit Wasser gewaschen und durch Auflösen in Alkohol von Chrysinsäure gereinigt, indem diese Säure darin weit weniger löslich ist, als die Aloetinsäure. Durch Verdunsten des Alkohols wird darauf die Aloetinsäure erhalten und durch wiederholte Umkrystallisirungen gereinigt. Aloetinsäure.

Die Aloetinsäure ist ein orangefarbiges, krystallinisches Pulver, hat einen bitteren Geschmack, ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber löslicher in siedendem Wasser, und ziemlich löslich in Alkohol. Sie ist zwar in vielen Beziehungen der Chrysinsäure ähnlich, aber sie unterscheidet sich davon sowohl durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser und Alkohol, als auch durch ihre stets orangegelbe Farbe, welche niemals grüngelb ist. Sie unterscheidet sich ferner von der Chrysinsäure durch die grössere Leichtlös-

lichkeit ihrer Salze von Kali und Natron. Mit Baryt und Bleioxyd bildet sie unlösliche Salze. Von Ammoniak wird sie mit violetter Farbe aufgelöst und der dabei stattfindende Process soll weiter unten angeführt werden. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	41,6	41,5	41,5	41,4
H^{5}	1,5	1,7	1,4	1,5
N^{2}	14,5	14,4	14,4	13,8
O^{11}	—	—	—	43,3,

welche Resultate mit der Formel $C^{14}H^{2}N^{2}O^{10} + \dot{H}$ übereinstimmen, wonach sie also 1 Doppelatom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, als die Chrysinsäure.

Aloetinsaure Baryterde wird durch Digestion der Säure mit überschüssiger essigsaurer Baryterde dargestellt, und ist ein braunrothes Pulver, nach dem Trocknen bei + 120° zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
C	30,9	30,7	14	31,1	14	30,1
H	1,0	1,2	2	0,7	3	1,1
N	9,8	9,9	2	10,3	2	10,0
O	—	—	10	29,6	11	31,5
$\dot{B}a$	27,4	27,2	1	28,3	1	27,3.

Mulder stellt dafür die Formel $\dot{B}aC^{14}H^{2}N^{2}O^{10}$, aber Liebig die Formel $\dot{B}aC^{14}H^{2}N^{2}O^{10} + \dot{H}$ auf, welche letztere besser mit dem gefundenen Resultat übereinstimmt, aber zugleich auch eine Unsicherheit in der Zusammensetzungsformel für die Säure ausweist, welche in ihrem ungebundenen Zustande dann auch $= C^{14}H^{5}N^{2}O^{11} + \dot{H}$ seyn kann. Allerdings hat Mulder diesen Einwurf durch Analyse des Bleisalzes die-

ser Säure zu beseitigen gesucht, welches Salz durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit einer Lösung des Barytsalzes in vielem Wasser dargestellt wurde. Aber diese Analyse, welche in dem Salze einen Gehalt an 54,5 Procent Bleioxyd herausstellte, während der nach der Formel $\dot{Pb}^2C^{14}H^2N^2O^{10}$ berechnete nur 53,5 Procent beträgt, weicht zu sehr ab, um darauf ein sicheres Urtheil gründen zu können. Von siedender Salpetersäure wird die Aloetinsäure in Chrysinsäure verwandelt dadurch, dass sie (nach Mulder's Formel) 1 H darin oxydirt und an den Rest 1 Atom Sauerstoff abgiebt.

Leitet man Ammoniakgas bei + 100° über Aloetinsäure, so entzündet sie sich, und unter Entwickelung von vielem Gas wird ein schwarzer Körper gebildet, der in Wasser, Alkohol, Kali und in Ammoniak unlöslich ist. Ist dagegen das Ammoniakgas mit vieler atmosphärischer Luft verdünnt, so bildet sich ein dunkel violetter Körper, unter Abscheidung von Wasser. Dieser Körper bildet mit Salpetersäure schon in der Kälte leicht wieder Aloetinsäure, und ist nach dem Trocknen bei + 100° zusammengesetzt aus: Aloetinaminsaures Ammoniumoxyd. Aloetinamid.

	Gefunden.	Berechnet.
C^{14}	39,16	39,8
H^5	2,54	2,4
N^5	20,58	19,9
O^{10}	37,72	37,9.

Mulder nennt ihn Aloetinamid, indem er ihn nach der Formel $C^{14}H^5N^2O^{10} + NH^2$ zusammengesetzt betrachtet, wonach er das Amid der wasserhaltigen Aloetinsäure seyn würde. Inzwischen glaube ich, dass ein solches Amid nicht existiren kann, dass aber die relativen Atome der Elemente richtig angegeben worden sind. Meiner Ansicht nach sind sie jedoch

in der doppelten Anzahl darin enthalten, so dass die Verbindung als das *Ammoniumoxydsalz von einer Aloetinaminsäure* $= NH^2C^{14}H^2N^2O^9 + \dot{N}H^4C^{14}H^5N^2O^{10}$ betrachtet werden muss. Behandelt man diese Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme, so scheint sich die Aloetinsäure daraus abzuscheiden, indem ein grüner Körper dabei ungelöst bleibt.

Hydroaloetinsäure.

Mit dem Namen *Hydroaloetinsäure* bezeichnet Mulder einen Körper, welcher sich in Gestalt eines schwarzen dunkelvioletten Pulvers abscheidet, wenn man Chrysinsäure mit Wasser und einem Ueberschuss von Zinnchlorür kocht, und Mulder glaubt, dass diese Verbindung in der Färberei Anwendung finden könnte. Er fand sie zusammengesetzt aus:

		Gefunden	Berechnet
C^{14}	—	19,3	19,5
H^4	—	1,1	0,9
N^2	—	6,4	6,6
O^{11}	—	21,2	20,6
$\dot{S}n^3$	51,9	52,1	52,4,

und er erklärt ihre Bildung auf folgende Weise:

$$C^{14}H^2N^2O^{12} + 3SnCl + 5\dot{H} = C^{14}H^4N^2O^{11} + 3\ddot{S}n + 3HCl.$$

Sie ist unlöslich in allen Flüssigkeiten. Beim Behandeln mit Kalilauge färbt sie sich unter Entwickelung von Ammoniak schön blau. Uebergiesst man dieses Zinnsalz mit starker Salpetersäure, so entwickelt sich nitröses Gas, und wenn man dann Kali im Ueberschuss zusetzt, so löst sich das mit dem Zinnoxyd gemengte Pulver auf, und die Lösung verhält sich dann wie aloetinsaures Kali. Kocht man es dagegen mit der Salpetersäure und setzt man dann Wasser zu, so bildet sich kein leicht lösliches Kalisalz.

Den Angaben von Schunck widersprechend, hält Mulder die Producte, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe gebildet werden (und welche dabei in Wasser leicht lösliche Salze bilden) und die, welche durch Einwirkung von Kali auf Chrysinsäure entstehen, für verschiedene. Das erstere, wofür Mulder den Namen *Aloeresinsäure* beibehält, wird erhalten, wenn man die Lösung, aus welcher sich die Aloetinsäure abgesetzt hat, mit kohlensaurem Kalk sättigt und dann die von oxalsaurem Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mit neutralem essigsaurem Bleioxyd ausfällt. Der dadurch sich bildende Bleiniederschlag hat jedoch einen ungleichen Bleioxydgehalt, wiewohl der organische Körper doch immer eine constante Zusammensetzung hat und nach 3 Analysen enthält: Aloeresinsäure.

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	42,7	42,8	42,3	42,7
H^5	2,2	1,9	2,4	1,5
N	7,4	7,4	7,4	7,1
O^{12}	47,7	47,9	47,9	48,7,

wonach die Zusammensetzung der angenommenen wasserfreien Aloeresinsäure durch die Formel $C^{14}H^5NO^{12}$ ausgedrückt wird, oder mit dem Symbol Ars, was sich aber darauf gründet, dass das Bleisalz von $\dot{P}b^3$Ars ausgemacht wird, welches 68 Procent Bleioxyd voraussetzt, während der Bleioxydgehalt nach einem Mittel von 3 Analysen nur = 61,8 Procent gefunden wurde. Die Aloeresinsäure wird in Gestalt einer braunen amorphen Masse erhalten, wenn man das Bleisalz in Wasser anrührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Wasserlösung filtrirt und verdunstet. Mit Alkalien und Erden bildet sie lösliche aber mit Metalloxyden unlösliche Salze. Kocht man sie mit Salpetersäure, so bildet sich daraus zu-

erst Aloetinsäure und darauf aus dieser wiederum Chrysinsäure, so dass sie das erste Product von der Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe ist.

Chrysatinsäure. Durch Kochen der Chrysinsäure mit einer ziemlich starken Kalilauge bekommt man eine braune Lösung, woraus, wenn man sie in der Wärme mit Essigsäure übersättigt und neutrales essigsaures Bleioxyd hinzusetzt, ein reichlicher brauner Niederschlag abgeschieden wird, welcher nach dem Trocknen bei + 130° bei der Analyse einen Gehalt an 58,64 bis 58,78 Procent Bleioxyd herausstellte, während der darin mit dem Bleioxyd verbundene organische Körper zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{24}	46,22	46,15	46,2
H^{6}	1,89	1,89	1,9
N^{5}	13,01	13,69	13,5
O^{15}	38,88	38,27	39,4.

Mulder hat die hierin vorhandene Säure *Chrysatinsäure* genannt, und er glaubt, dass das Bleioxydsalz durch die Formel $\dot{P}b^{4}C^{24}H^{6}N^{5}O^{15}$ ausgedrückt werde, welche 58,8 Procent Bleioxyd erfordert. Die Chrysatinsäure ist in Wasser und in verdünnten Säuren löslich und sie bildet mit Kali, Natron, Kalk und Baryt lösliche, aber mit Bleioxyd und Silberoxyd unlösliche Salze. Beim Behandeln mit Salpetersäure bildet sie keine Chrysinsäure.

Chryjodin. *Chryjodin* nennt **Mulder** einen violetten Körper, welcher durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chrysinsäure in der Siedhitze entsteht. Dabei werden salpetrige Säure, schweflige Säure, Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickelt, und nach vollendeter Einwirkung hat man einen gelblichen, violetten, in Wasser unlöslichen Körper, den

man durch Waschen von anhängender Schwefelsäure befreit. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{56}	55,9	55,1	55,1
H^{8}	1,9	1,9	1,3
N^{5}	6,5	6,2	6,9
O^{28}	35,7	36,8	36,7,

wonach er, wie Mulder glaubt, mit der Formel $C^{56}H^{8}N^{5}O^{28}$ ausgedrückt werden müsse. Die Bildung desselben geschieht auf die Weise, dass 5 Atome $\ddot{\ddot{N}}$ von 4 Atomen wasserhaltiger Chrysinsäure weggehen. Aber diese Erklärung giebt für die anderen gleichzeitig entwickelten Gase keine Rechenschaft. Behandelt man Chryjodin mit Salpetersäure, so entwickeln sich nitröse Dämpfe, und man erhält eine rothe Lösung, welche jedoch bei der Behandlung mit Kali keinen Gehalt an Chrysinsäure zeigt. Kali löst das Chryjodin mit schön violetter aber nicht blauer Farbe, und durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure wird ein violetter geléeartiger Körper ausgefällt. Sein Verhalten gegen Ammoniak scheint darauf hinzudeuten, dass er eine Verbindung von zwei Körpern $= C^{28}H^{4}NO^{15}$ und $C^{28}H^{4}N^{2}O^{15}$ ist. Denn wird er mit flüssigem Ammoniak übergossen, so löst sich ein Theil davon auf, während ein anderer ungelöst bleibt. Der ungelöste dunkelbraune Körper, welcher nach dem Trocknen bei + 120° zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{28}	52,45	52,4
H^{8}	2,81	2,5
N^{4}	14,03	13,0
O^{15}	30,72	32,1,

wird von Mulder *Chryjödamid* genannt, und derselbe erklärt die Bildung auf folgende Weise:

$$C^{28}H^{4}NO^{15} + 2NH^{3} - 2\dot{H} = C^{28}H^{8}N^{3}O^{13};$$

inzwischen scheint dieses Verhältniss der Einwirkung von 2 Atomen Ammoniak unter Austritt von 2 Atomen Wasser vielmehr darauf hinzudeuten, dass auch der Körper $C^{28}H^{8}N^{3}O^{15}$ zusammengesetzt ist, und ausserdem weicht das gefundene Resultat von dem berechneten sehr ab.

Der bei der Behandlung des Chryjodins mit Ammoniak im Wasser aufgelöst gebliebene Theil wird beim Verdunsten in Gestalt einer indigoblauen Masse erhalten, welche zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{28}	50,1	49,8
H^{10}	3,2	2,9
N^{4}	16,4	16,5
O^{15}	30,3	30,8,

und Mulder erklärt die Bildung desselben auf folgende Weise:

$$C^{28}H^{4}N^{2}O^{15} + 2NH^{3} = C^{28}H^{10}N^{4}O^{15},$$

und er nennt es *Chryjödammoniumoxyd*. Es löst sich leicht in Kali mit Entwickelung von Ammoniak, wobei es seine blaue Farbe in Violett verwandelt, und die Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure gefällt.

Chrysindin-Ammonium-oxyd. Erhitzt man die Chrysinsäure mit flüssigem Ammoniak, indem man Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, so färbt sich die Lösung zuerst violett und darauf indigoblau. Dabei bleibt ein Theil ungelöst, während ein anderer aufgelöst wird. Den ungelösten Theil, welcher nach dem Trocknen bei + 130° zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden		Berechnet
	direct.	Nach Abzug des Schwefels.	
C^{28}	45,4	47,5	48,0
H^{8}	2,4	2,5	2,3
N^{5}	19,2	20,1	20,0
O^{15}	28,6	29,9	29,7
S	4,4	—	—

nennt Mulder *Chrysindinammoniumoxyd*, und er glaubt, dass der Schwefel nur mechanisch eingemengt sey.

Beim Verdunsten der Lösung des löslichen Theils wird ein blauer Rückstand erhalten, welcher nach dem Trocknen bei + 120° zusammengesetzt gefunden wurde aus: Chrysindamid.

	Gefunden		Berechnet
	direct.	Nach Abzug des Schwefels.	
C^{28}	42,83	43,4	43,0
H^{9}	2,63	2,7	2,4
N^{5}	17,30	17,5	17,9
O^{9}	35,84	36,4	36,8
S	1,40	—	—

und welcher *Chrysindamid* genannt worden ist.

Leitet man schweflige Säure in eine Lösung von Chrysinsäure in Ammoniak bis zum Ueberschuss, so bekommt man eine braune Flüssigkeit, worin Chlorwasserstoffsäure keinen Niederschlag bewirkt. Leitet man schweflige Säure in mit warmem Wasser angerührte Chrysinsäure bis zum Ueberschuss und setzt man dann Ammoniak hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit ebenfalls braun. Wendet man dagegen die schweflige Säure nicht im Ueberschuss an, so erhält man eine violette und ganz klare Flüssigkeit, in welcher Chlorwasserstoffsäure beim Erwärmen einen braunen geléeartigen Niederschlag hervorbringt, unter

Entwickelung von schwefliger Säure. Aus diesen Verhältnissen stellt sich also heraus, dass die genauere Erforschung noch vieler Punkte übrig geblieben ist, und dass Mulder's interessante Arbeit, ungeachtet so viele Zeit darauf verwandt worden ist, doch noch viele Fragen unbeantwortet lässt.

Pflanzenbasen. Ueberchlorsaures Morphin. Bödecker [1]) hat überchlorsaures Morphin dargestellt, dadurch, dass er reines Morphin mit wasserhaltiger Ueberchlorsäure sättigte. Es bildet weisse, seideglänzende, büschelförmig vereinigte Krystallnadeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schmilzt bei + 150° unter Abgabe seines Krystallwassers und explodirt beim stärkeren Erhitzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $mph\acute{A}m\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{Cl}} + 4\dot{H}$.

Prüfung des Opiums. Guillermond [2]) hat folgende Methode angegeben, um Opium auf seinen Gehalt an Morphin zu prüfen: Man reibt 15 Grammen Opium in einem Mörser mit 60 Grammen 71procentigem Alkohol zusammen, filtrirt und presst die gebildete und gefärbte Lösung aus, behandelt das Ungelöste noch Mal mit 40 Grammen Alkohol von derselben Stärke, und setzt zu den zusammengegossenen Auszügen 4 Grammen kaustisches Ammoniak. Nach 12 Stunden hat sich dann ein Niederschlag von Morphin mit einer geringen Einmengung von Narkotin an den inneren Wänden des Gefässes in krystallinischer Form abgesetzt, welcher auf einem Filtrum durch Waschen mit Wasser von eingemengtem mekonsaurem Ammoniumoxyd befreit, dann in ein anderes Gefäss gebracht und mit Wasser angerührt wird, worauf man das leichtere Narkotin mit Wasser abschlämmen kann, indem das

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 63.
2) Journ. de Ch. et de Pharm. XVI, 17.

Morphin schwerer ist und also rascher darin zu Boden sinkt. Guillermond giebt an, dass ein gutes Opium auf diese Weise wenigstens 1,25 — 1,5 Grammen (also 8,2 bis 10 Procent) Morphin geben müsse.

Ueberchlorsaures Codein ist dem Morphinsalze ähnlich, aber es ist leichter löslich in Wasser und in Alkohol. Ueberchlorsaures Codein.

Morphin und Codein können nicht direct mit der Ueberjodsäure verbunden werden, weil sich die Basen und die Säure wechselseitig zersetzen unter Abscheidung von Jod, was insbesondere bei dem Morphin der Fall ist.

Nicholson und Abel[1]) haben gemeinschaftlich eine Untersuchung über das Strychnin begonnen. Der bis jetzt publicirte Theil davon umfasst nur Analysen der freien Base und der Salze derselben. Wiewohl sich bereits schon mehrere Chemiker mit diesem Gegenstande beschäftigt hatten, so war doch eine gewisse Unsicherheit über die atomistische Constitution des Strychnins übrig geblieben. Nicholson und Abel fanden das Strychnin zusammengesetzt aus: Strychnin.

	Gefunden				Mittel	Berechnet
C^{42}	75,35	75,34	75,45	—	75,38	75,44
H^{22}	6,85	6,76	6,65	6,59	6,71	6,58
N^{2}	8,52	8,81	—	—	8,66	8,38
O^{4}	—	—	—	—	—	9,60

wonach sie die atomistische Zusammensetzung mit der Formel $C^{42}H^{19}NO^{4} + Ak = \mathit{str}Ak$ ausdrücken, woraus dann für das Atomgewicht desselben die Zahl 4175 folgt, welche ziemlich gut mit der Mittelzahl = 4160,9 übereinstimmt, die sie bei den analytischen

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 24. — Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 79.

Bestimmungen bekamen, angestellt mit den Doppelsalzen von Platin, Gold und Palladium, wobei sie von dem Doppelsalz von Platin die Zahl 4213,75, bei dem von Gold die Zahl 4040 und bei dem von Palladium die Zahl 4225 bekommen hatten. Allerdings kann man in Folge der gemachten Bestimmungen die Anzahl der im Strychnin enthaltenen Wasserstoffatome noch in Frage stellen, aber da **Nicholson** und **Abel** angeben, dass die in der Formel aufgestellte Anzahl auch durch die Metamorphosen unterstützt werde, welchen das Strychnin fähig ist, und in Betreff welcher sie versprechen, in Zukunft genauere Rechenschaft zu geben, so dürfte es wohl für die Gegenwart am richtigsten seyn, ihre Formel $C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}$ als diejenige anzunehmen, welche am genauesten die Zusammensetzung des Strychnins repräsentirt.

Strychnin-Chlorammonium, *str*AmCl + 3Ḣ. Das wasserfreie Salz gab als Mittelzahlen der Analysen: C = 67,82, H = 6,43 und Cl = 9,55, während die Rechnung C = 68,01, H = 6,20 und Cl = 9,58 fordert. Der Wassergehalt wurde = 7,17 gefunden, während die Rechnung 6,79 verlangt. Dieser Wassergehalt geht bei + 100° oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure daraus weg, gleichwie dieses auch der Fall ist mit den Jod- und Bromverbindungen, so wie mit den Salzen von Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Strychnin-Bromammonium, *str*AmBr, krystallisirt, und es ist auf den Gehalt an C, H und Br analysirt worden.

Strychnin-Jodammonium, *str*AmJ, ist eins von den unlöslichsten Strychninsalzen. Es wurde auf den Gehalt an C, H und J analysirt.

Strychnin-Rhodanammonium, *str*AmC^2NS^2, wurde auf den Gehalt an C und H analysirt, so wie auch durch Fällung mit Ammoniak und Silbersalz auf den Gehalt an Strychnin und Rhodan.

Neutrales schwefelsaures Strychninammoniumoxyd, *str*$\dot{A}m\dddot{S}$, krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen. Es wurde auf den Gehalt an C, H und $\dddot{S}$ analysirt.

Saures schwefelsaures Strychninammoniumoxyd, *str*$\dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, krystallisirt in langen feinen Nadeln, und ist auf den Gehalt an C, H und $\dddot{S}$ analysirt worden.

Salpetersaures Strychninammoniumoxyd, *str*$\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$, ist auf den Gehalt an C und H analysirt worden. Es schiesst in farblosen Nadeln an, wenn man fein geriebenes Strychnin in etwas warmer aber sehr verdünnter Salpetersäure auflöst. Starke Salpetersäure zersetzt die Base, wobei die Lösung gelb gefärbt wird, und man erhält dann ein salpetersaures Salz von einer neu gebildeten Base.

Die Existenz von einem sauren salpetersauren Salz wird von Nicholson und Abel in Abrede gestellt.

Chromsaures Strychninammoniumoxyd, *str*$\dot{A}m\dddot{C}r$, schlägt sich gelbbraun nieder, wenn man die Lösung von Strychnin-Chlorammonium mit chromsaurem Kali vermischt. Es ist in warmem Wasser auflöslich, und aus der Lösung schiessen beim Erkalten orangegelbe Nadeln an, welche sich schwierig in Wasser und in Alkohol auflösen. Es wurde auf den Gehalt an $\dddot{C}r$ analysirt.

Auch scheint ein saures Salz zu existiren, was aber nicht genauer untersucht wurde.

Neutrales oxalsaures Strychninammoniumoxyd,

$str\dot{A}m\ddot{C}$, wird durch Sättigen der Säure mit Strychnin bis zur neutralen Reaction erhalten. Es wurde auf den Gehalt an Base und an Säure analysirt.

Saures oxalsaures Strychninammoniumoxyd, $str\dot{A}m\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$, schiesst aus einer durch Oxalsäure sauren Lösung an, und ist auf den Gehalt an Base und an Säure analysirt worden.

Saures weinsaures Strychninammoniumoxyd, $str\dot{A}m\bar{T} + \dot{H}\bar{T}$, krystallisirt in Nadeln und ist auf den Gehalt an Base analysirt worden.

Neutrales weinsaures Strychninammoniumoxyd, $str\dot{A}m\bar{T}$, wird erhalten, wenn man das saure Salz mit Strychnin sättigt. Es krystallisirt ebenfalls in Nadeln, und ist auf den Gehalt an Base analysirt worden.

Versucht man durch Auflösen von Strychnin in saurem weinsaurem Kali ein Doppelsalz von weinsaurem Kali und weinsaurem Strychnin hervorzubringen, so erhält man bei dem Verdunsten der Lösung ein solches Salz nicht, sondern nur neutrales weinsaures Kali und saures weinsaures Strychninammoniumoxyd.

Strychninammonium-Platinchlorid, $strAmCl + PtCl^2$, schlägt sich weissgelb gefärbt nieder, aber es ist im krystallisirten Zustande dem Musivgold sehr ähnlich gefärbt. In Wasser und Aether ist es fast unlöslich und schwer löslich in Alkohol. Bei der Analyse gab es folgende Resultate:

	Gefunden										Mittel	Berechnet
C^{42}	46,64	46,72	—	—	—	—	—	—	—	—	46,69	46,65
H^{25}	4,51	4,38	—	—	—	—	—	—	—	—	4,44	4,26
N^2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,18
O^4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,93
Cl^3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,72
Pt	18,09	18,15	18,16	18,23	18,05	18,22	18,16	18,21	18,25	18,18	18,16	18,26

rychninammonium-Goldchlorid, *str*AmCl + AuCl^3,
t sich mit hellgelber Farbe nieder, wenn man
sung der beiden dasselbe constituirenden Salze
cht. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser
s am besten gereinigt, wenn man es mit Al-
krystallisirt, wobei es in hell orangegelben Kry-
anschiesst. Durch siedendes Wasser wird es
scheidung von Gold zersetzt. Bei der Ana-
rden darin gefunden:

	Gefunden			Berechnet
C^{42}	37,33	—	—	37,33
H^{22}	3,55	—	—	3,55
Au	29,15	29,09	29,21	29,15

hninammonium-Palladiumchlorür, *str*AmCl +
hlägt sich flockig und braun nieder, löst sich
er und in Alkohol, und schiesst beim Erkal-
siedenden Lösung in dunkelbraunen Nadeln
der Analyse zeigte es einen Gehalt an 11,50
7 Procent Palladium, während der berech-
dium-Gehalt = 11,59 ist.

ninbasisches Quecksilberchlorid, *str*Ak +
chlägt sich weiss und krystallinisch nieder,
eine Lösung von Strychnin in Alkohol zu
erschuss von Quecksilberchlorid setzt. Es
h in Wasser, Alkohol und in Aether. Es
n Gehalt an C, H, Hg und Cl analysirt

an dieses letztere Salz in Schwefelsäure
ält man einen unvollkommen krystallisirten
elcher, wie aus der Bestimmung des Ge-
hwefelsäure darin folgt, ein Doppelsalz von
rem Strychninammoniumoxyd und Queck-
l ist, und welcher der Formel *str*ÅmS̈ +
richt.

Löst man dagegen das Strychninbasische Quecksilberchlorid in Chlorwasserstoffsäure auf, so erhält man das Doppelsalz:

Strychninchlorammonium-Quecksilberchlorid, *str*AmCl + 2HgCl, worin der Gehalt an C, H, Hg und Cl bestimmt wurde.

Strychninbasisches Quecksilbercyanid, *str*Ak + 2HgCy, wird auf ähnliche Weise erhalten, wie die entsprechende Chlorverbindung, aber es ist leichter löslich, als die letztere, in Wasser und in Alkohol. Es krystallisirt in kleinen Prismen und wurde auf den Gehalt an C, H und Hg analysirt.

Durch Vermischung von *Strychnin-Chlorammonium* mit *Quecksilbercyanid* bildet sich ein Doppelsalz, welches in Folge des Gehalts an C und Hg der Formel *str*AmCl + HgCy entsprechend zusammengesetzt ist.

Mit Platinchlorür, Quecksilberjodid und salpetersaurem Quecksilberoxydul bildet das Strychnin schwerlösliche Verbindungen, welche aber nicht genauer untersucht worden sind.

Werden angemessene Quantitäten von schwefelsaurem Strychnin und überchlorsaurem Baryt in siedendem Wasser aufgelöst und vermischt, und der gebildete schwefelsaure Baryt abfiltrirt, so erhält man nach Bödecker [1]) beim Erkalten der Flüssigkeit kleine glänzende, rhombische Prismen, welche

Ueberchlorsaures Strychnin-Ammoniumoxyd mit Wasser sind = *str*Am$\dddot{\mathrm{Cl}}$ + 2$\dot{\mathrm{H}}$. Dieses Salz verliert sein Wasser bei + 170°, und in stärkerer Hitze explodirt es.

Ueberjodsaures Strychninammoniumoxyd wird er-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 59.

m man die Lösung von Strychnin in ver-
rmer Ueberjodsäure auflöst, und die Lö-
allisiren lässt, wobei es in farblosen, glän-
ochtwinkligen Prismen anschiesst, welche
n Wasser und Alkohol ziemlich auflöslich

lz explodirt beim Erhitzen, und die Lösung
ch in der Luft, wobei sie sich braun färbt.
hlorsaures Brucin bildet nach Bödecker
e, glänzende Prismen, welche in kaltem
d Alkohol wenig auflöslich sind, aber et-
lösen sie sich im Sieden darin auf. Bei
erliert es 5,4 Procent Wasser und in stär-
e explodirt es.

Brucin.

odsaures Brucin ist dem entsprechenden
alz ähnlich.

ert [1]) hat einige von ihm angestellte Reac-
hältnisse von dem Product mitgetheilt, wel-
der Destillation von 1 Theil krystallisirtem
t 10 Th. Wasser, $4\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure und
ı gebildet wird und überdestillirt. In die
welche stark abgekühlt werden muss, geht
ger Körper über, welcher durch Rectification
ide von Ameisensäure befreit wird. Aber
e nicht, denselben von Wasser zu befreien,
ırch Rectification über wasserfreiem Kupfer-
ɔch salpetersaurem Kalk oder kaustischem
ei der Behandlung mit dem letzteren schien
ɔrper ausserdem eine Veränderung zu erlei-
lorcalcium scheidet ihn nicht aus seiner Lö-
Wasser ab. Am besten wird es durch Rec-
ən über Kreide gereinigt, worauf man das

Oxydation des Brucins

1) . der Chem. und Pharm. LXX, 21.

Destillat mit kohlensaurem Kali schüttelt, wodurch es sich in zwei Schichten theilt. Von diesen ist die untere eine Lösung von kohlensaurem Kali in Wasser, während die obere das eigentliche Product enthält. Man nimmt diese obere Schicht mit einer Pipette ab, reinigt sie von aufgelöstem kohlensaurem Kali durch Behandlung mit gebranntem Alaun, rectificirt sie, und destillirt sie über Chlorcalcium. Sie ist dann eine wasserklare Flüssigkeit, riecht aromatisch und verbrennt mit blauer Flamme. Nach 1 und 2 Rectificationen über Chlorcalcium ist sie sowohl von Baumert als auch von Merck analysirt worden, und haben diese dabei folgende Resultate erhalten:

	Nach einmaliger Rectification		Nach zweimaliger Rectification		
	Baumert	Merck	Baumert	Merck	Berechnet
C^2	31,00—31,21	34,5	33,94—33,75	37,8	37,5
H^4	12,47 12,34	12,2	12,28—12,45	12,4	12,5
O^2	56,45 56,45	53,3	53,78—53,80	49,8	50,0

Baumert glaubt, dass dieses Product eine Alkoholart sey, und Merck schlägt selbst die Formel $C^2H^4O^2$ dafür vor. Kocht man es mit Silberoxyd unter Zusatz von Barytwasser, so scheidet sich metallisches Silber ab, während ein lösliches Barytsalz gebildet wird, woraus, wenn die Lösung verdunstet worden ist, durch Schwefelsäure eine flüchtige und übelriechende Säure frei gemacht werden kann.

Dieser Körper kann auch noch dadurch dargestellt werden, dass man Brucin mit Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd oder mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt.

Chinin. Wertheim [1]) hat gewisse krystallisirte Chinindop-

1) Wiener Acad. Berichte 1849. Heft 9 — 10. S. 263.

...lsalze analysirt, nämlich quAmCy + PtCy, quAmCl + PtCy², 2quAmCy + HgCy und 3quAmCy + HgCl, und er giebt an, dadurch zu dem Resultat gekommen zu seyn, dass die Formel für das Chinin $C^{20}H^{12}NO^2$ sey; inzwischen hat er die bei den Analysen erhaltenen Zahlenwerthe noch nicht mit angegeben. Indem er ferner bemerkt, dass wenn man Leucolin (Chinolin = $C^{18}H^8N$) von der Formel des Chinins abziehe, $C^2H^4O^2$ übrig bleibe, welches Methyloxydhydrat ist, und dass das Chinin beim Schmelzen mit Kalihydrat unter + 170 bis 180° die Bildung von Leucolin und ameisensaurem Kali veranlasse, so erkennt er darin eine Bestätigung für die von ihm vorgeschlagene Formel für das Chinin, und ausserdem für die Ansicht, dass das Chinin ein mit Methyloxydhydrat (oder einem damit isomerischen Körper) gepaartes Leukolin sey, für welche Vermuthung er auch eine Bestätigung zu sehen glaubt, dass das Chinin, wenn man es bei + 140° mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, ein Gas in reichlicher Menge entwickelt, welches sich nur wenig in Wasser löst und welches mit gelber Flamme verbrennt.

Ueberchlorsaures Chinin.

...decker [1]) hat überchlorsaures Chinin auf die Weise dargestellt, dass er schwefelsaures Chinin mit überchlorsaurem Baryt zersetzte. Beim Verdunsten der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich ölförmige Tropfen ab, die sich beim Erwärmen wieder auflösten und dann beim Erkalten in Krystallen anschossen. Diese Krystalle gehören nach Dauber's [2]) angestellten vollständigen Messungen dem monoklinometrischen System an, und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 59.
2) Das. S. 65.

sie sind rhombische Octaeder. Dieses Salz zeigt einen schwachen Dichroismus in Blau und Gelb, und die Lösung des Salzes besitzt diesen Dichroismus in höherem Grade. Wiewohl das Salz erst bei + 45° schmilzt, so bietet es doch das sonderbare Verhalten dar, dass es unter einer Glocke über Schwefelsäure zu einem Liquidum schmilzt. Die damit ausgeführte Analyse ergab Resultate, die mit der Formel $\mathit{qu}\dot{A}m\ddot{\ddot{\bar{C}}}l$ + $7\dot{H}$ übereinstimmen. Vollständig geht dieses Krystallwasser erst bei + 150° bis 160° daraus weg, wiewohl es bei + 110° schon 5 Atome davon verliert. Das überchlorsaure Chinin wird zuweilen in rhombischen Tafeln erhalten, und es zeigt dann ebenfalls den Dichroismus, aber es enthält in dieser Form nur 2 Atome Krystallwasser, und es schmilzt erst bei + 210°.

Ueberjodsaures Chinin zersetzt sich unter Abscheidung von Jod.

Chinoidin. βChinin. v. Heijningen [1] hat Versuche mit einem Chinoidin angestellt, wie es in dem holländischen Handel vorkommt. Durch seine Versuche ist er zu dem Resultat gekommen, dass das Chinoidin ein Gemisch von wenigstens vier Körpern ist, nämlich: 1) gewöhnlichem Chinin, welches er auch *αChinin* nennt, 2) *Cinchonin*, 3) einer eigenthümlichen Base, welche er *βChinin* nennt, und 4) einem harzartigen Körper, der in der Luft leicht braun wird. v. Heijningen hat drei verschiedene Methoden angewandt, um diese Körper von einander zu scheiden, aber als vortheilhafteste empfiehlt er die folgende: Das Chinoidin wird mit Aether behandelt, wobei ein schwarzbrauner Rückstand bleibt. Die Aetherlösung wird mit

1) Pharmac. Centralblatt, 1849. S. 465.

hierkohle entfärbt. Um den Aether zu sparen, dellirt man ihn ab, löst den Rückstand in Schwefelure und behandelt diese Lösung mit Thierkohle r Entfärbung. Die filtrirte farblose Lösung wird Ammoniak ausgefällt, der ausgewaschene Niederlag wieder in Aether aufgelöst, die Lösung mit ihres Volums 90procentigem Alkohol vermischt nun der freiwilligen Verdunstung überlassen, ei dann eine bedeutende Menge von dem βChidaraus anschiesst, welches darauf durch Umkrysation mit warmem Wasser gereinigt wird.

Die von dem βChinin abgegossene Alkoholflüssigwird noch etwas verdunstet, dann mit Schwefelure versetzt, der Alkohol völlig daraus weggedunund erkalten gelassen, wobei schwefelsaures in in Krystallen anschiesst. Durch weitere Beung der Mutterlauge von diesen Krystallen kann wohl noch etwas mehr erhalten, aber die sich noch bildenden Krystalle sind mit schwefelsau-Chinin und ausserdem mit einem dunkelbraunen r verunreinigt. Das schwefelsaure βChinin wird hängendem αChininsalz dadurch gereinigt, dass ie Lösung desselben in Wasser mit Ammoniak , und den getrockneten Niederschlag in 90 tigem Alkohol auflöst, worauf dann beim lang-Verdunsten das βChinin in Krystallen anschiest, d das αChinin in der Alkohollösung zurück-

in Aether unlösliche Rückstand von dem daandelten Chinoidin wird mit Thierkohle entnach dem Filtriren mit Ammoniak ausgefällt, lerschlag getrocknet, in warmem Alkohol aufnd die Lösung der freiwilligen Krystallisation en. In diesem Theil des Chinoidins ist das

Cinchonin enthalten, welches dann allmälig anschiesst, während der braun gefärbte Körper in der Lösung zurückbleibt.

Reines βChinin verändert sich eben so schwierig als αChinin oder Cinchonin, ist es aber, wie in dem sogenannten Chinoidin, mit fremdem Stoffen verunreinigt, so verändert es sich leicht, besonders wenn man die Lösungen desselben erwärmt. Das βChinin krystallisirt in farblosen, grossen, klinorhombischen Prismen, welche in der Luft weiss und undurchsichtig werden. Bei + 160° schmilzt es zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer farblosen Harzmasse erstarrt. Bei + 8° erfordert es 1500 Theile Wasser, 45 Theile absoluten Alkohol und 90 Theile Aether zur Auflösung, in der Siedhitze dagegen bedarf es dazu 750 Theile Wasser und 3,7 Theile Alkohol. Die Lösung in Wasser reagirt schwach alkalisch, und Gerbsäure bewirkt darin einen Niederschlag, aber salpetersaures Silberoxyd fällt nicht. Die bei + 130° getrocknete Base wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	74,08	74,076
H^{12}	7,44	7,405
N	8,55	8,642
O^{2}	9,93	9,877,

was der Formel $C^{20}H^{12}NO^{2} = \beta quAk$ entspricht, und v. Heijningen erklärt sie für dieselbe, wie die für αChinin, indem er also für das letztere die ältere Formel, aber nicht die von Laurent [1]), Wetherill und Anderson [2]) annimmt. Aber da die krystallisirte

1) Jahresbericht XXVIII, 284.
2) Das. XXIX, 264.

Procent Wasser verliert, wenn man sie
0° trocknet, so scheint ihre Formel =
2H zu seyn.

ie αChinin bildet auch das βChinin sowohl
s auch basische Salze, welche sämmtlich
ecken. Die Salze des βChinins mit Oxal-
nsäure und Essigsäure sind leichter löslich,
lze des αChinins mit denselben Säuren,
agegen die Salze mit Salzsäure und Sal-
umgekehrt schwerer löslich sind.

es βChinin-Chlorammonium wird erhalten,
Salzsäuregas bei + 130° über βChinin
hes letztere dann von dem ersteren 22,518
fnimmt. Dieses Salz kann aus seiner Lö-
asser krystallisiren.

ammonium-Platinchlorid ist orangefarbig
ufttrocknem Zustande nach der Formel
+ PtCl² + 2H zusammengesetzt. Bei +
rt dieses Salz sein Krystallwasser.

es βChinin-Chlorammonium bildet sich, wenn
n in Chlorwasserstoffsäure bis zur völligen
auflöst. Es schiesst dann aus der Lösung
durchsichtigen Krystallen an, welche sich
und in Wasser auflösen, und welche nach
l βquAmCl + βquAk + 2H zusammenge-
Die beiden Atome Krystallwasser gehen
0° daraus weg. Das Salz enthält also 1
sser weniger, als das entsprechende αChi-

les schwefelsaures βChinin-Ammoniumoxyd
leicht löslich in kaltem Wasser und wird
t erhalten, wenn man die Lösung des ba-
hwefelsauren Salzes in Wasser mit einigen

Tropfen Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit verdunstet.

Basisches schwefelsaures βChinin-Ammoniumoxyd löst sich bei + 10° in 32 Theilen absolutem Alkohol und in 350 Theilen Wasser, während das entsprechende αChininsalz 75 Theile von + 10° warmem Wasser bedarf, um aufgelöst zu werden. v. Heijningen bestimmte in diesem Salz den Gehalt an Schwefelsäure und den Wasserverlust, welchen es bei + 130° erfährt, und fand es dabei zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Acquival.	Berechnet
βChinin	—	2	77,5
Schwefelsäure	9,58	1	9,6
Wasser	12,84	6	12,9

wonach er die Zusammensetzung des lufttrocknen Salzes mit der Formel $2qu\mathrm{Ak} + \ddot{\ddot{\mathrm{S}}} + 6\dot{\mathrm{H}}$ ausdrückt. Da alles das in der Formel angegebene Wasser bei + 130° weggeht, so würde das also getrocknete Salz ein metamorphosirtes Salz seyn, welches ausser der Schwefelsäure kein βChinin mehr enthielte, oder man würde hier auf ein abweichendes Verhalten gestossen seyn, was sonst nicht stattfindet, wenn sich Ammoniak mit Säuren vereinigt und dabei Wasser bindet. Man könnte sich allerdings wohl vorstellen, dass hier eine amidartige Verbindung entstanden sey, zusammengesetzt nach der Formel $\beta qu\mathrm{Ad} + \beta qu\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\ddot{\ddot{\mathrm{S}}}$, aber der Sicherheit wegen verdient dieser Umstand genauer erforscht zu werden, als es bis jetzt geschehen ist, wenigstens zufolge der nach der holländischen Original-Abhandlung gemachten und in anderen Zeitschriften mitgetheilten Auszüge. Inzwischen glaube ich, dass dieses Salz nichts anderes ist, als $\beta qu\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\ddot{\ddot{\mathrm{S}}} + \beta qu\mathrm{Ak} + 6\dot{\mathrm{H}}$, nach welcher Formel ich

efundenen Werthe für $\bar{S}$ und für das Kry-
berechnet habe, welches daraus beim
entfernt werden kann, entsprechend den
37 für $\bar{S}$ und 12,645 für die $6\dot{H}$, in Betreff
an sieht, dass sie sehr gut mit den durch
stimmungen gefundenen übereinstimmen.

les oxalsaures βChinin-Ammoniumoxyd wird
wenn man eine Lösung von Oxalsäure mit
ttigt, worauf es beim Erkalten der warmen
perlmutterglänzenden Krystallen anschiesst.
ngen giebt dafür zwar die Formel *βqu*Ak
$\dot{H}$ an, aber mit dem Bemerken, dass dieses
m beim Erhitzen des Salzes bis zu + 120°
eggehe, was zwar auch ziemlich gut mit
mmungen des Gehalts an Oxalsäure und des
gsverlusts, welche von ihm gemacht worden
einstimmt; aber man kann wohl die Frage
: ob er nicht ein mit ein wenig überschüs-
lsäure verunreinigtes Salz gehabt habe, und
die richtige Formel dieses Salzes = *βqu*Åm$\bar{C}$
[illegible].

tersaures βChinin-Ammoniumoxyd schiesst
saaren Lösung in grossen glänzenden Kry-
n.

saures βChinin-Ammoniumoxyd ist ebenfalls
irbar.

saures βChinin-Ammoniumoxyd krystallisirt
r syrupdicken Lösung.

ner späteren Abhandlung giebt v. Heijnin-
n, dass gewöhnliches Chinin, wenn man es
ol löse und die Lösung freiwillig verdunsten

———

rmac. Centralbl. 1850, 90.

lasse, in Gestalt einer harzähnlichen Masse zurückbleibe, worin nur einige isolirte Krystallnadeln bemerkt werden konnten. Dasselbe ist der Fall, wenn man Aether anstatt Alkohol anwendet, aber dann bilden sich keine Krystallnadeln. Aeltere Chemiker haben schon früher gezeigt, dass Chinin mit 3 Atomen Wasser krystallisirt erhalten werden kann, wenn man eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem αChinin mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und dann ruhig stehen lässt. Inzwischen sind die sich dann bildenden nadelförmigen Krystalle schwierig zu isoliren, so wie sie auch beim Trocknen zu einem amorphen Pulver zerfallen, und auch amorphes Chinin liefern, wenn man sie in Alkohol löst und die Lösung verdunstet.

Breitet man dagegen frisch gefälltes und vollkommen ausgewaschenes Chinin sehr dünn aus, und lässt man es dann in feuchtem Zustande an der Luft liegen, so verwandelt es sich allmälig in Krystalle welche dann mit Alkohol umkrystallisirt werden können, und welche 5,065 Procent Wasser in einer Temperatur von + 130° verlieren. Diese Krystalle sind ein neues und drittes Hydrat von Chinin mit 1 Atom Wasser, welches nach der Rechnung 5,2 Procent beträgt. Dieses Hydrat bildet eigenthümliche Salze, und v. Heijningen nennt es γChinin, mit dem Bemerken, dass wir nun also 3 Chininhydrate kennen gelernt hätten: α —, β — und γChinin, mit 3, 2 und 1 Atom Wasser, welche bei + 130° weggehen, und welche Hydrate drei Reihen verschiedener Salze liefern.

Das basische schwefelsaure γChinin-Ammoniumoxyd, $\gamma qu\dot{A}m\dddot{S} + \gamma qu\dot{A}k + \dot{H}$, enthält nur 1 Atom Wasser, wodurch es sich von den entsprechenden

Salzen des α — und βChinins unterscheidet, welche ſ und 6 Atome Wasser enthalten, die für die von ·Chinin 14, für die von βChinin 12,9 und für die von Chinin 4,7 Procent ausmachen.

Winckler[1]) hat viele von diesen Angaben v. [eijningens in Abrede gestellt, aber aus seiner bhandlung lässt sich kein Auszug machen. In einer ›äteren Abhandlung beharrt Winckler[2]) bei seinen üheren Angaben über Chinoidin mit der Erklärung, ıss er in keiner Weise die Richtigkeit von v. Heij- ngen's Beobachtungen bestreiten wolle, dass aber rselbe ein anderes Nebenproduct angewandt haben ısse, als welches bei der Bearbeitung von China gia erhalten werde, weil er bei einer Wiederholung ner Versuche seine früheren Angaben über Chi- din in allen Beziehungen bestätigt gefunden habe.

Cinchonin, überchlorsaures.

Bödecker[3]) hat durch wechselseitige Zersetzung schwefelsaurem Cinchonin und überchlorsaurem yt überchlorsaures Cinchonin dargestellt, welches n Verdunsten der vom schwefelsauren Baryt ab- rten Flüssigkeit in grossen, luftbeständigen, rhom- alen Prismen anschoss, deren Krystallform nach ber's damit angestellten und mitgetheilten ge- ·n Messungen dem diklinometrischen Krystallsy- Naumanns angehören. Dieses Salz hat einen en Glanz und zeichnet sich durch einen Dichrois- in Blau und Gelb aus, den man an der Lösung lben in Wasser beobachtet. Es löst sich leicht 'asser und in Alkohol, schmilzt bei + 160°

Buchn. Repert. IV, 94.
Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 367.
Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 59.
Das. S. 65.

und giebt sein Krystallwasser ab. Nach der Analyse auf den Gehalt an Chlor und Wasser ist es nach der Formel $\dot{A}m\ddot{\ddot{Cl}} + \dot{H}$ zusammengesetzt. Bödecker bezeichnet es als eine Eigenthümlichkeit, dass wenn man die Lösung des Salzes in Alkohol mit essigsaurem Kali zersetzt, $\frac{1}{8}$ von der Ueberchlorsäure in der Lösung bleibt.

Behandelt man Cinchonin mit *Ueberjodsäure*, so zersetzen sie sich mit Abscheidung von Jod.

Bromcinchonin. Cinchonine bromée. Laurent[1]) hat eine Methode mitgetheilt, um die Base darzustellen, welche von ihm *Cinchonine bibromée* genannt worden ist, die ich aber *Bromcinchonin* nennen will. Sie wird auf die Weise erhalten, dass man neutrales Cinchonin-Chlorammonium mit ein wenig Wasser anrührt und dann Brom hinzufügt. Nach beendigter Reaction erwärmt man die Masse, theils um die Einwirkung des Broms zu vollenden, theils um überschüssig hinzugekommenes Brom auszutreiben. Dann setzt man mehr Wasser zu, erhitzt zum Sieden, filtrirt, neutralisirt mit Ammoniak und setzt Alkohol hinzu, worauf beim Erkalten perlmutterglänzende, blattähnliche Nadeln daraus anschiessen, welche die in Rede stehende Base sind. Diese Base ist farblos, unlöslich in Wasser, und wenig löslich in siedendem Alkohol. Beim Erhitzen bis zu + 200° wird sie zersetzt und geschwärzt, wobei sie sich in einen in Kali löslichen Körper verwandelt, welcher daraus durch Säuren in braunen Flocken niedergeschlagen werden kann. Bei + 160° verliert sie nichts im Gewicht. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

1) Revue scientif. XXXIV, 311.

	Gefunden	Berechnet
C^{19}	51,20	50,44
H^{10}	4,40	4,42
Br	34,00	35,39
N	—	6,21
O	—	3,54,

u mit der Formel $C^{19}H^{7}BrO + NH^{5}$ = cin.Ak ereinstimmt. Lässt man ihre Lösung längere Zeit einem offenen Gefässe stehen, so setzen sich dar- rectanguläre Octaeder ab, welche das Hydrat ier Base = cin.Ak + Ḣ sind, woraus das Kry- wasser bei + 160° weggeht. Durch Behandlung er Base mit Chlorwasserstoffsäure bekommt man *Bromcinchonin - Chlorammonium* = cin.AmCl. es Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich und sich aus siedendem Wasser in Gestalt von sehr n Prismen oder rhombischen Tafeln ab. Au- em hat dieses Salz sowohl dieselbe Form als Zusammensetzung wie Chlorcinchonin-Bromam- m (= cinclAmBr) aber es unterscheidet sich wesentlich davon durch den Umstand, dass das mit Silberlösung einen Niederschlag von lber und das letztere einen Niederschlag von lber giebt.

im Jahresberichte XXVIII, 293, über das Caf- Caffein. getheilten Beobachtungen, welche Rochleder t hat, sind nun von demselben [1]) in gewissen gen genauer studirt worden. Lässt man Chlor- Caffein einwirken, welches mit Wasser zu rei angerührt worden ist, so erhitzt sich das und fährt man mit dem Einleiten des Chlor-

ner Acad. Ber. 1849. Febr. S. 93. — Ann. der Pharm. LXIX, 120. LXXI, 1.

gases fort, bis eine Probe von der Flüssigkeit mit kaustischem Kali keinen Niederschlag von mikroscopischen Caffein-Krystallen mehr giebt, so erhält man ein Liquidum, welches ausser freiem Chlor und Chlorwasserstoffsäure eine neue Base, eine neue sehr schwache Säure und ein flüchtiges Product enthält. Das letztere flüchtige Product, welches Rochleder als ein Product der Einwirkung des Chlors auf das im Caffein als gepaart vorhandene Cyan im Abscheidungsmomente betrachtet, geht beim Verdunsten der erhaltenen Flüssigkeit weg; es reizt dabei die Augen zu Thränen und bewirkt Kopfschmerzen, aber Rochleder hat vergebens gesucht, dasselbe rein und im isolirten Zustande darzustellen. Setzt man das Verdunsten fort, so schiessen Krystalle daraus an, welche nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser und absolutem Alkohol, worin sie fast unlöslich sind, durch Umkrystallisiren mit siedendem Wasser gereinigt werden. Diese Krystalle sind die von Rochleder sogenannte *Amalinsäure*. Diese Säure ist farblos, durchsichtig, und verliert bei + 100° und im luftleeren Raume über Schwefelsäure nichts im Gewicht. Sie röthet schwach Lackmuspapier, giebt mit Baryt, Kali und Natron veilchenblaue Verbindungen, und färbt sich durch Ammoniak anfangs schwach roth, aber darauf geht diese Farbe allmälig in Dunkelviolett über, und die dann entstandene Verbindung löst sich in Wasser mit der Farbe des Murexids auf, aber die Lösung krystallisirt nicht, wie dieses mit einer Lösung von Murexid der Fall ist, und mit Eisenoxydsalzen und Ammoniak bildet diese dem Murexid ähnliche Verbindung eine indigoblaue Lösung. Die Amalinsäure schmilzt beim Erhitzen, sie färbt sich dann gelb, braun, und verflüchtigt sich grösstentheils unter

ntwickelung von Ammoniak, und unter Bildung von
nem ölartigen, nicht krystallinischem Körper. Sie
bt die Haut roth, gleichwie Alloxan, reducirt leicht
beroxydsalze, verwandelt sich durch die Behand-
g mit warmer Salpetersäure in einen neuen kry-
llinischen Körper, enthält kein Chlor, und würde
ammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{12}	41,83	42,04	42,04	—	42,10
H^{7}	4,35	4,17	4,27	4,18	4,09
N^{2}	—	16,63	16,30	—	16,37
O^{8}	—	37,16	37,30	—	37,44,

der Formel $C^{12}H^{7}N^{2}O^{8}$ entspricht. Aber diese
el ist nicht in bekannter Art durch Bestimmung
ättigungscapacität dieser Säure controlirt wor-
so dass wir noch nicht wissen, ob basisches
er darin enthalten ist oder nicht, sondern sie
t ganz und gar auf der hypothetischen von
eder angenommene Zersetzungsweise, welche
Ansicht nach bei der Einwirkung des Chlors
ffein stattgefunden hatte, und welche gleich
r angeführt werden soll.

dunstet man die Flüssigkeit, woraus die Ama- Elammoniak. Methylamin. Formylin.
auskrystallisirt ist, weiter, um dadurch den
Theil der freien Chlorwasserstoffsäure aus-
n, so schiesst darauf eine Menge von Kry-
n, während die Mutterlauge dickflüssig und
übrig bleibt. Presst man von diesen Kry-
ie Mutterlauge aus, so kann man sie nachher
ndem Wasser oder Alkohol umkrystallisiren
rch rein erhalten. Man bekommt eine gross-
farblose Krystallmasse, die sich etwas fettig
lässt, und welche das salzsaure Salz einer
se ist, was mit Platinchlorid ein Doppelsalz

bildet, welches eine gelbe Farbe hat, und welches zuweilen auch in glänzenden, körnigen Krystallen erhalten wird. Die Analysen dieses Doppelsalzes, wie es nach verschiedenen Methoden und unter ungleichen Umständen bereitet worden war, haben die folgende Zusammensetzung dafür herausgestellt:

	Gefunden					
C	4,87	5,86	—	5,02	—	—
H	2,49	2,49	2,42	2,62	—	—
N	—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—
Pt	41,42	41,43	41,43	41,61	41,42	41,06

	Aequivalente	Berechnet	Aequivalente	Berechnet
C	2	5,07	2	5,09
H	6	2,53	5	2,12
N	1	5,91	1	5,94
Cl	3	44,91	3	45,08
Pt	1	41,58	1	41,77

Rochleder nahm Anfangs für dieses Salz die Formel $C^2H^5NCl + PtCl$, und für die freie Base darin die Formel C^2H^4N an; diese Base nannte er Formylin, und er erklärte ihre Bildung aus Caffein auf folgende Weise:

$$\underset{\text{Caffein}}{C^{16}H^{10}N^4O^4} + 3O + H = \underset{\text{Cyan}}{C^2N} + \underset{\text{Formylin}}{C^2H^4N} + C^{12}H^7N^2O^8.$$

Als er aber dann Kenntniss von Wurtz's Untersuchungen bekommen hatte, worüber ich weiter unten berichten werde, und dadurch mit der Existenz einer anderen Base: *Methylamin* = Elammoniak bekannt geworden war, so verglich er seine Formylin mit Wurtz's Methylamin, und fand es damit identisch, so dass also nun die richtige Formel der auf Kosten von Caffein gebildeten Base = $C^2H^5N = C^2H^2 +$

verden muss. Dieses verändert jedoch wenig in ler Bildungsweise derselben, indem sich diese nun uf folgende Weise erklärt:

$$C^{16}H^{10}N^{4}O^{4} + 2O + 2\dot{H} = C^{2}N + C^{2}H^{4}N + C^{12}H^{7}N^{2}O^{8},$$

ıd dadurch der oben angeführten Formel für die nalinsäure eine nicht unwesentliche Stütze wird, sserdem jedoch auch noch abhängig von dem Umnde, wie das Cyan als Paarungs-Element in das fein eintritt. Rochleder hat jedoch gefunden, s wenn man Caffein mit concentrirter Kalilauge r mit Natron-Kalk erwärmt, Cyankalium oder Cyanium erhalten wird, dass aber dieses nicht der ist, wenn man Chinin, Cinchonin, Morphin oder in in ähnlicher Art behandelt. Das Cyan würde bei der Behandlung des Caffeins die Bildung lüchtigen und die Augen reizenden Körpers ver-ıen, das Methylamin ein salpetersaures Salz bil- und der Körper $C^{12}H^{5}N^{2}O^{4}$ durch Aufnahme übrigen Elemente in Amalinsäure verwandelt n.

durch das Rochleder das Einleiten des Chlor- fortsetzte, wurde die Amalinsäure in einen an- Körper verwandelt, welcher in Betreff seiner shaften und Zusammensetzung mit dem von ouse [1]) entdeckten Nitrothein identisch ist, derselbe so nannte, weil er es durch die ung von Caffein (Thein) mit Salpetersäure be- Stenhouse stellte für diesen Körper keine auf, aber Rochleder nimmt $C^{10}H^{6}N^{2}O^{6}$ da-, indem er und Stenhouse bei der Analyse ıden:

Cholestrophan = Nitrothein.

---

resbericht XXIV, 412.

	Gefunden			Berechnet
	Rochleder	Stenhouse		
C^{10}	42,00	41,87	42,15	42,25
H^6	4,25	4,24	4,28	4,22
N^2	20,00	19,39	19,56	19,71
O^6	33,75	34,50	34,01	33,82.

Aber Rochleder ist der Ansicht, dass er keine Nitroverbindung sey, und er schlägt vor, den Namen in *Cholestrophan* umzuändern, weil er eine besondere Aehnlichkeit mit Cholesterin haben soll. Rochleder erklärt die Bildung desselben auf folgende Weise:

$$C^{12}H^7N^2O^8 + O = C^{10}H^6N^2O^6 + C^2HO^3$$

Amalinsäure — Cholestrophan

Bei einer siedenden Behandlung des Cholestrophans mit Kali entwickelt sich reichlich Ammoniak, und das Kali ist darauf mit einer Säure verbunden, welche, nachdem die Flüssigkeit neutralisirt worden ist, mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt werden kann. Der Niederschlag ist weiss, aber die Säure darin ist noch nicht genauer untersucht worden.

Nikotin. Raewsky[1]) hat gefunden, dass wenn man eine lauwarme Lösung von Platinchlorür in Chlorwasserstoffsäure allmälig und unter Umrühren mit Nikotin vermischt und die dadurch stattfindende Erhitzung der Flüssigkeit durch Abkühlen ableitet, sich bald ein orangefarbiger krystallinischer Niederschlag bildet, welcher nach dem Waschen mit kaltem Wasser, worin er unlöslich ist, zusammengesetzt gefunden wurde aus:

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 332.

	Gefunden					Berechnet
	1	2	3	4	5	
Pt	34,1	34,2	34,0	34,3	34,0	34,3
Cl^5	35,9	36,0	36,0	37,0	36,2	36,0
C^{10}	20,4	20,6	20,5	20,7	20,4	20,8
H^9	3,2	3,2	3,3	3,1	3,2	3,1
N	6,4	6,0	6,2	4,9	6,2	4,9

$C^{10}H^4NH^4Cl + HCl + PtCl = nicAmCl +$ Cl + PtCl, was so viel bedeutet, als dass er sau- Nikotinammonium-Platinchlorür ist, wobei Barral's Schloessing's Formel für das Nikotin $= C^{10}H^7N$ Grunde gelegt worden ist. Aber die Analysen ohl von diesem als auch von dem nächstfolgen- Salze weisen zugleich aus, dass das von diesen nikern aufgestellte doppelt so hohe Atomgewicht [1]) das Nikotin nicht als zuverlässig angesehen wer- kann. Dieses orangefarbige Salz löst sich in ndem Wasser, so wie auch in Chlorwasserstoff- und Salpetersäure, und krystallisirt aus diesen ngsmitteln unverändert wieder aus. Die Analyse mit dem orangefarbigen Salze, welches aus ei- ösung in Chlorwasserstoffsäure in rhombischen en angeschossen war, und die Analyse 5 mit Salze, welches aus Salpetersäure in gelben Pris- rystallisirt war, ausgeführt worden. Das Salz ch auch in Nikotin auf, aber diese Lösung giebt Verdunsten nur eine dicke, klebrige und zer- he Masse, welche auch nach dem Auflösen in asserstoffsäure nicht zum Krystallisiren gebracht kann, und dasselbe ist auch der Fall, wenn ie verdunstete Nikotinlösung in Alkohol oder etersäure auflöst. Durch Behandeln mit kalter

---

1) hresb. XXXVII, 259.

Schwefelsäure wird es weiss, mit Kali entwickelt es Nikotin, aber von Alkohol und Aether wird es nicht verändert. Beim Behandeln mit siedendem Wasser lässt das Salz einen amorphen Rückstand zurück, der aber doch dieselbe Zusammensetzung hat, wie das krystallisirte Salz, so dass er also nur eine isomerische Modification davon ist.

Verdunstet man die Mutterlauge, aus welcher das eben angeführte orangefarbige Salz angeschossen ist, oder kocht man das orangefarbige Salz eine Zeitlang mit Wasser, so erhält man beim Erkalten ein rothes prismatisches Salz, welches folgendermaassen zusammengesetzt gefunden wurde:

	Gefunden				Berechnet
	1	2	3	4	
Pt	39,3	39,5	39,1	39,3	39,7
Cl^2	27,8	27,9	27,5	28,0	28,4
C^{10}	24,0	24,0	24,1	—	24,1
H^8	3,2	3,3	3,2	—	3,1
N	5,7	5,3	6,1	—	5,6

$= C^{10}H^4NH^4Cl + PtCl = nicAmCl + PtCl$, d. h. es ist *neutrales Nikotinammonium-Platinchlorür*. Dieses Salz löst sich wenig in kaltem aber ziemlich in warmem Wasser, und setzt sich daraus beim Erkalten in gelben Schuppen ab. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, aber löslich in kalter Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, und wird zersetzt, wenn man die Lösung in der letzteren Säure erwärmt. Durch Schwefelsäure wird es braun. Versucht man dasselbe durch Kochen des orangefarbigen Salzes mit Wasser darzustellen, und wendet man dazu zu wenig Wasser an, so wird das Wasser an der Oberfläche geléeartig und das Salz weniger leicht löslich in siedendem Wasser. Aber das dann gebildete Salz, mit

welchem die Analysen 3 und 4 ausgeführt worden sind, ist nur eine isomerische Modification von dem othen prismatischen Salze.

Bei seinen fortgesetzten Untersuchungen über ge- isse Bestandtheile in dem Samen von Peganum Harala hat Fritzsche[1]) gefunden, dass sich das Ni- harmalidin mit salpetersaurem Silberoxyd vereini- n kann, und dass sich diese Verbindung bildet, nn man eine warme Lösung von Nitroharmalidin Alkohol mit dem Silbersalz vermischt, wobei sie in Gestalt von hellgelben Nadeln abscheidet. In- schen schlägt sich dabei noch eine andere Ver- lung in dunkel orangegelben, krystallinischen Kör- nieder, und da diese beiden Verbindungen nicht g von einander getrennt und für sich im isolir- Zustande erhalten werden konnten, so ist auch derselben genauer studirt worden. Nitroharmalidin.

leichwie Ammoniak mit Silberoxyd eine Verbin- eingehen kann, so ist dieses auch mit dem Ni- rmalidin der Fall, und diese Verbindung, welche der Formel $\dot{N}i\dot{H}l\dot{d}$AkÅg zusammengesetzt ist, erhalten, wenn man eine Lösung von salpeter- Silberoxyd in Ammoniak mit wenig salpeter- Nitroharmalidin versetzt, den dadurch entste- Niederschlag abfiltrirt, und nun mehr von troharmalidinsalz zusetzt, wodurch sich dann roharmalidin-Silberoxyd voluminös, geléeartig rother Farbe niederschlägt. Aber nach ei- it sinkt dasselbe mehr zusammen, so dass es ter auswaschen lässt. Beim Trocknen schrumpft rbindung stark zusammen, indem sie dunkel n wird. Sie ist unlöslich in Wasser, wenig Nitroharmalidin-Silberoxyd.

[1]) rn. für pract. Chemie XLVIII, 175.

löslich in Alkohol. Durch Säuren und Ammoniak wird sie augenblicklich zersetzt; indem sich Nitroharmalidin abscheidet und das Silberoxyd aufgelöst wird.

Löst man Nitroharmalidin in der Wärme in Petroleum bis zur Sättigung auf, so schiessen aus dieser Lösung beim Erkalten runde Körner von unverändertem orangegelben Nitroharmalidin an und ausserdem hellgelbe Nadeln, welche eine Verbindung dieser Base mit Petroleum sind. Diese nadelförmigen Krystalle sind leichter löslich als die Körner, und sie können im Wasserbade getrocknet werden, ohne dass sie sich verändern. Kaltes Wasser verändert sie ebenfalls nicht, aber beim Behandeln mit Alkohol und mit Säuren werden sie zersetzt. Sie enthalten 5,575 bis 6,31 Procent Petroleum.

Hydrocyannitroharmalidin. Eben so, wie Harmalin, kann sich auch das Nitroharmalidin mit Cyanwasserstoffsäure zu einem Körper vereinigen, welcher die Stelle eines eigenthümlichen Alcaloids spielt, und welchen Fritzsche *Hydrocyannitroharmalidin* genannt hat. Er wird in völlig analoger Weise dargestellt, wie das Hydrocyanharmalin [1]), krystallisirt in Nadeln und hat dieselbe Farbe, wie die Nitroharmalidinsalze. Im feuchten Zustande riecht er nach Cyanwasserstoffsäure, aber einmal getrocknet kann man ihn selbst gelinde erwärmen, ohne dass er sich zersetzt. Beim Kochen mit Wasser giebt er Cyanwasserstoffsäure ab, gleichwie dieses mit dem Hydrocyanharmalin der Fall ist. Er scheint eine Verbindung von 1 Aequivalent Cyanwasserstoff und 1 Atom Nitroharmalidin zu seyn, indem er darin 8,85 Procent Cyanwasserstoff fand, wäh-

---

1) Jahresb. XXVII, 347.

nd die Rechnung 9,246 Procent davon voraussetzt. im Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure entickelt er keine Cyanwasserstoffsäure, sondern er st sich darin zu einer braungelben Flüssigkeit auf, raus wohl durch einen vorsichtigen Zusatz von sser nadelförmige Krystalle abgeschieden werden, lche Nitroharmalidin, Cyanwasserstoff und Schwesäure enthalten, aber diese Krystalle werden durch sser leicht zersetzt, und zwar mit Entwickelung Cyanwasserstoff, so dass sie nicht genauer unucht werden konnten.

Erhitzt man das Nitroharmalidin bis zu + 120°, erwandelt es sich in eine harzähnliche, braungelbe se, die beim Erkalten erstarrt. Dabei findet kein ichtsverlust statt. Die braungelbe Masse scheint rändertes Nitroharmalidin und ausserdem denn Körper zu enthalten, welcher gebildet wird, man eine Nitroharmalin-Lösung partiell mit Amak fällt und die Lösung längere Zeit ruhig steässt.

erhardt [1]) nimmt Fritzsche's Formeln für Har-Nitroharmalin und Harmin nicht an, sondern er t $C^{28}H^{14}N^{2}O^{2}$ für Harmalin, $C^{28}H^{13}\ddot{N}N^{2}O^{2}$ für armalin und $C^{28}H^{12}N^{2}O^{2}$ für Harmin vor.

yth [2]) hat das Coniin untersucht. Das in chen Fabriken bereitete Coniin besitzt keinen con Siedepunkt, denn wenn man es nach der Beg mit Kalihydrat in einer Atmosphäre von stoffgas der Destillation unterwirft, so erhält rschiedene Destillationsproducte in ungleichen Coniin.

---

[1]) vue scientif. XXXIV, 346.

[2]) em. Soc. Q. Journ. I, 345. — Ann. der Chem. u. LXX, 73.

Temperaturen von + 97° bis + 219° und darüber. Wird das zwischen + 170 bis 175° übergegangene Destillat einer neuen Rectification unterworfen, nachdem man es vorher mit Kalium behandelt hat, so geht der grössere Theil schon zwischen + 168° und 170° über, und bei + 172° wird das reine Coniin zersetzt.

Frisch bereitetes Coniin ist ein farbloses, durchsichtiges Oel von 0,878 specifischem Gewicht. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und die Dämpfe davon, welche stark die Augen angreifen, haben einen widrigen Geruch, welcher stark der Haut anhaftet, wenn diese damit in Berührung kommt. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es ein wenig Wasser auf, wodurch es sich beim Erwärmen trübt. Mit den Dämpfen von Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure bringt es weisse Nebel hervor. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton (Oenyl-Alkohol) und Oelen, aber wenig in Schwefelkohlenstoff. Im wasserfreien Zustande hat es keinen Einfluss auf Reactionspapiere, was aber der Fall ist, wenn man es mit Wasser vermischt. Das Coniin coagulirt leicht Albumin, löst Schwefel leicht und mit rother Farbe auf. Phosphor wird dagegen nicht davon aufgelöst. Es fällt aus den Salzen der Oxyde von Kupfer, Blei, Zink, Mangan, Eisen und Thonerde diese Oxyde aus. Aus salpetersaurem Silberoxyd fällt es das Oxyd, löst dieses aber wieder auf, wenn man mehr Coniin zusetzt. Chlorsilber wird leicht davon aufgelöst.

In Folge der gefundenen Zusammensetzung sowohl des reinen Coniins als auch des Platindoppelsalzes davon hat Blyth die ältere Formel von Or-

igosa[1]) für das Coniin = $C^{16}H^{16}N$ verworfen, und
afür die Formel $C^{17}H^{17}N$ vorgeschlagen, aber Ger-
ardt[2]) hält beide Formeln für unrichtig und stellt
statt derselben die Formel $C^{16}H^{15}N$ oder gerade
selbe Formel auf, welche schon Berzelius nach
n quantitativen Bestimmungen von Ortigosa als
richtigen Ausdruck[5]) für Coniin betrachtete. Ich
hier die von Blyth und von Ortigosa gefun-
en Zahlen mit denen zusammenstellen, welche
ihren und der Formel von Berzelius und Ger-
dt durch Rechnung erhalten werden:

. Coniin:

	Blyth	Ortigosa		$C^{16}H^{15}N$	$C^{16}H^{16}N$	$C^{17}H^{17}N$
	75,11	74,83	74,30	76,8	76,2	76,7
	13,06	12,17	11,98	12,0	12,7	12,8
rlust)	11,83	13,00	13,72	11,2	11,1	11,5
	Gefunden				Berechnet	

Das Platindoppelsalz:

	Gefunden				
		Blyth		Ortigosa	
	29,87	29,56	—	28,7	28,8
	5,39	4,92	—	5,0	—
	4,05	—	—	4,7	4,6
	29,16	29,02	29,07	29,3	29,4
	—	—	—	—	—

Berechnet		
mCl + $PtCl^2$.	$C^{16}H^{15}AmCl + PtCl^2$.	$C^{17}H^{14}AmCl + PtCl^2$
29,9	28,8	30,1
4,8	5,1	5,3
4,2	4,2	4,1
29,8	29,7	29,1
32,3	32,2	32,4

---

der Chem. und Pharm. XLII, 313. — Jahresb.

scientif. XXXIV, 374.
b. XXIII, 368.

Bei einer Vergleichung dieser gefundenen und berechneten Zahlen scheint es, dass die Frage über die richtige Zusammensetzungsformel des Coniins noch keineswegs als entschieden angesehen werden kann, und dass dieselbe also noch durch zukünftige Versuche erforscht werden muss, besonders durch solche, welche auch die Metamorphosen-Verhältnisse desselben umfassen und erklären.

Das Coniin vereinigt sich nach Blyth mit Chlor und die Verbindung, welche im Anfange der Einleitung des Chlors dunkelroth ist, wird farblos, wenn dann mehr Chlor hinzukommt, und zuletzt bildet sie eine weisse Krystallmasse, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auflöst, und welche dann aus diesen Lösungen anschiesst. Sie ist sehr flüchtig. Die Verbindung, welche Coniin mit Brom bildet, ist verschieden, je nachdem man ein Coniin anwendet, welches bei + 168°, oder ein Coniin, welches zwischen + 98 — 132° überdestillirt war. Wendet man bei der Bereitung einen Ueberschuss von Brom an, so erhält man eine schwarze Masse, welche nach dem Auflösen in Wasser und Entfärben mit Kohle beim Verdunsten in durchsichtigen, farblosen Krystallen anschiesst, die sich leicht in Wasser und schwierig in Aether auflösen, an der Luft nicht zerfliessen, bei + 100° schmelzen und dann beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarren, deren Zusammensetzung sich bei der Analyse so herausstellte, dass sie mit der Formel *con*AkBr repräsentirt werden kann. — Vermischt man die Lösungen von Coniin und Jod in Alkohol, so bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich ohne Farbe auflöst. Wendet man dabei zu viel Jod an, so wird eine bedeutende Quantität von Coniin zersetzt. In der Krystallform, so wie in der

sichtlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether ist
e Jodverbindung der Bromverbindung ähnlich.

Die Coniinsalze werden oft beim Verdunsten zer-
tzt, so dass sie als gummiähnliche Massen zurück-
iben. Einige krystallisiren, aber sie sind sehr zer-
sslich.

Conin-Chlorammonium krystallisirt in weissen,
nförmigen Nadeln, aber erst wenn die Lösung bis
zur Trockne verdunstet worden ist, und es ist
erst zerfliesslich.

Coniinammonium-Platinchlorid, *con*AmCl + $PtCl^2$,
sst in geraden, vierseitigen, scharlachrothen Pris-
mit 4seitiger Zuspitzung an, wenn man die Lö-
n von Platinchlorid und von Coniinchlorammo-
in Alkohol vermischt und unter einer Luftpumpe
nsten lässt. Das Salz löst sich wenig in kaltem
r, Alkohol und Wasser, aber leicht in sieden-
lkohol. Man kann es bis zu + 100° erhitzen,
lass es sich zersetzt. In höherer Temperatur
t es und giebt Coniin ab.

ecksilberchlorid-Coniinammoniak, 4HgCl +
schlägt sich als eine zähe Masse mit blassgel-
be nieder, wenn man eine Lösung von Queck-
orid mit einer Lösung von Coniin, beide in
vermischt. Die Verbindung ist in Wasser
her unlöslich, wenig löslich in Alkohol, so
in Chlorwasserstoffsäure löslich, und diese
lässt beim Verdunsten eine gummiartige
rück. An der Luft wird die Verbindung zu-
h, aber sie erhärtet dann wieder. Sie riecht
iin, und ist analysirt worden.

nander oft widersprechenden Angaben über
mischen und physiologischen Wirkungen
lings, Conium maculatum, sind aus den

Metamorphosen erklärt worden, welche das Coniin durch die Einwirkung der Luft erfährt. Der dabei sich bildende harzähnliche Körper, welchen Berzelius Apoconin genannt hat, ist von Blyth zum Gegenstande einiger Untersuchungen gemacht worden. Er bereitete ihn dadurch, dass er Sauerstoffgas längere Zeit auf Coniin einwirken liess. Das dann noch eingemengte unzerstörte Coniin entfernte er dadurch, dass er die Masse wiederholt in Chlorwasserstoffsäure auflöste und durch kohlensaures Kali wieder ausfällte. Unsere früheren Kenntnisse von diesem Körper hat Blyth jedoch nur dadurch erweitert, dass er gefunden hat, dass bei der Bildung desselben auch reichlich Buttersäure entsteht, und dass der Körper selbst mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid Verbindungen eingeht.

Kocht man eine Lösung von $con\mathrm{AmCl} + \mathrm{PtCl}^2$ mit Platinchlorid im Ueberschuss, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel und es entwickelt sich dabei Kohlensäure. Setzt man dann das Kochen fort, so bildet sich Buttersäure, während metallisches Platin abgeschieden wird. Verdunstet man die Lösung nach 4 wöchentlichem Kochen bis zur Trockne, und zieht man den Rückstand mit Wasser im Sieden aus, so erhält man eine Lösung, welche beim neuen Verdunsten einen Rückstand giebt, der, ausser unzerstörtem Coniinammonium-Platinchlorid, gelbe octaedrische Krystalle von Platinsalmiak enthält, so wie auch lange, purpurfarbige, gerade, vierseitige Prismen von Ammonium-Platinchlorür, und weisse seideglänzende Nadeln, welche eine saure Natur haben, sich in Kali lösen und daraus durch Chlorwasserstoffsäure wieder abgeschieden werden. — Buttersäure ist ein häufig auftretendes Zersetzungsproduct von Coniin, und sie

ldet sich daraus, sowohl wenn man eine Coniinlö-
ng mit einem Ueberschuss von Brom verdunstet,
auch wenn man schwefelsaures Coniin-Ammo-
moxyd gelinde erwärmt, und wenn Coniin mit
petersäure oder Chromsäure destillirt wird.

Metamorphosen-Producte von Anilin.

Im vorigen Jahresberichte, S. 317, ist unter dem
nen Melanilin eine von Hoffmann entdeckte Ver-
lung beschrieben worden, welche durch Einwir-
g von trocknem Chlorcyan auf trocknes Anilin
lten wird. Sind die angeführten Materialien nicht
ken, so bekommt man wenig oder gar kein Me-
n, sondern es setzen sich, nachdem das Melani-
urch ein Alkali ausgefällt worden ist, Anilin-
ammonium und ausserdem schwach rothgefärbte,
förmige Krystalle von einer anderen Verbindung
welche Hoffmann zufolge ihrer Zusammense-
Anilinharnstoff = *Carbamid-Carbanilid* ge-
hat. Diese Verbindung wird fast ohne alles
zeitig gebildetes Melanilin erhalten, wenn man
as in Cyanwasserstoff leitet und dann Anilin
m dabei gebildeten Chlorcyan behandelt. Die
denen nadelförmigen Krystalle werden durch
lung mit Thierkohle und wiederholte Umkry-
ungen mit siedendem Wasser gereinigt. Die
ung bildet sich auch, wenn man eine Lösung
*il*ÅmS̈ oder *anil*AmCl mit cyansaurem Kali
, so wie auch wenn man die Dämpfe von
rehydrat, wie sie durch Destillation der Cya-
gebildet werden, in wasserfreies Anilin lei-
em man dieses stark abkühlt, weil in der
in anderer Körper, das Carbanilinamid ge-

Carbamid-carbanilamid, Carbamid-carbanilid, Anilinharnstoff

---

n. Soc. Quat. Journ. II, 36. — Ann. der Chem.
. LXX, 129.

bildet wird. Bei der Analyse bekam Hoffmann folgende Resultate:

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	61,33	61,86	61,17	61,76
H^{8}	6,04	6,15	6,15	5,88
N^{2}	20,51	—	—	20,58
O^{2}	—	—	—	11,78,

welche ihm Anfangs vermuthen liessen, dass der Körper ein Anilin-Harnstoff sey, d. h. ein solcher Harnstoff, welcher ein gepaartes Anilin anstatt Ammoniak enthalte, weil

$C^{14}H^{4}NH^{3}$ + $C^{2}HNO^{2}$ = *anil*ÅmĊy [1]) = $C^{14}H^{8}N^{2}O^{2}$,
Anilin Cyansäurehydrat

und die Bildung desselben, gleichzeitig mit der von Anilinchlorammonium, aus Chlorcyan und Anilin unter dem Einflusse des Wassers würde in einem solchen Falle nach

$2C^{12}H^{4}NH^{3}$ + $C^{2}NCl$ + $2\dot{H}$ = $C^{12}H^{4}NH^{4}Cl$ + $C^{14}H^{8}N^{2}O^{2}$
Anilin Chlorcyan Anilin-Chlorammonium

leicht erklärlich seyn, wiewohl der Austausch von Chlor gegen Sauerstoff ein sehr merkwürdiger Umstand wäre, da noch kein analoges Verhalten für Ammoniak stattfindet, weil kein Harnstoff gebildet wird, wenn man Chlorcyan in wasserhaltiges Ammoniak einleitet. Inzwischen würde eine solche Ansicht von der Natur der gebildeten Verbindung nicht aus ihren chemischen Reactionen gerechtfertigt werden können, da sie bei der Behandlung mit Salpetersäure

1) Setzt man der Kürze wegen den Paarling des Ammoniaks in Harnstoff, oder das Urenoxyd $C^{2}HNO^{2}$ = *ur*, und lässt man *anil* mit $C^{12}H^{4}$ ausdrücken, so erhält diese Formel das Ansehen von *anil. ur* Ak, d. h. ein Ammoniak welches mit Urenoxyd und mit Anilin gepaart, also ein Anilinharnstoff ist.

ler Oxalsäure keine Verbindung mit diesen Säuren ngeht, so wie auch mit Platinchlorid kein Doppel-lz hervorgebracht werden konnte, wodurch also e chemische Natur in keiner Weise darzulegen r. Da jedoch Hoffmann bemerkte, dass die em-ische Formel derselben auch in folgender Art

$H^8N^2O^2 = NH^2\dot{C} + C^{12}H^4NH^2\dot{C} = ad\dot{C} + anilAd\dot{C}$

Carbamid Carbanilamid

etzt werden kann und die Verbindung also als eine bindung von einem einfachen und einem gepaarten d betrachtet werden konnte, so stellte er Versuche um diese Ansicht zu prüfen, und er fand sie dabei h das Verhalten der Verbindung in höherer Tem-ur bestätigt, indem sie dabei Ammoniak abgab urücklassung eines festen Rückstandes, welcher aus Cyanursäure und aus Carbanilid (Carbanil-über dessen Eigenschaften gleich nachher Be-erstattet werden soll, bestehend herausstellte. man sich hierbei daran erinnert, dass das Carb-wenn es existirt, in Betreff seiner Zusammen-g ein Submultiplum von Harnstoff ist, und dass arnstoff bei der trocknen Destillation in Am-: und in Cyanursäure zerfällt, so lässt sich das en in höherer Temperatur leicht auf folgende erklären:

$N^2O^2 = 6C^{12}H^4NH^2\dot{C} + 3C^2H^4N^2O^2 = 3NH^3$

nid- Carbanilamid Harnstoff
amid

$+ 6C^{12}H^4NH^2\dot{C} + C^6H^3N^3O^6$

Carbanilamid Cyanursäure,

rnach muss die Verbindung richtig als ein Doppelamid betrachtet werden, weshalb auch n n dafür den Namen *Carbamid-Carbanilid*

als einen rationellen vorschlägt, und möge es mir erlaubt seyn, ihn als noch consequenter in *Carbamid-Carbanilamid* zu verändern.

Das Carbamid-Carbanilamid löst sich wenig in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht in siedendem. Von Alkohol und Aether wird es dagegen leicht aufgelöst. Durch Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht verändert, aber durch siedende starke Kalilauge so wie auch durch Schmelzen mit Kalihydrat giebt es Anilin und Ammoniak, unter Bildung von kohlensaurem Kali: $C^{14}H^{8}N^{2}O^{2} + 2\dot{K}\dot{H} = NH^{3} + C^{12}H^{4}NH^{3} + 2\dot{K}\ddot{C}$. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte auf, ohne zersetzend einzuwirken, aber in der Wärme entwickelt sie daraus Kohlensäure, während schwefelsaures Ammoniumoxyd und die gepaarte Schwefelsäure gebildet wird, welche von Gerhardt [1]) *Sulfanilinsäure* (richtiger Sulfanilamidsäure $= C^{12}H^{4}NH^{2}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$) genannt worden ist, und deren Bildung auf folgende Weise erklärt wird:

$$C^{14}H^{8}N^{2}O^{2} + 3\dot{H}\dddot{S} = 2\ddot{C} + N\dot{H}^{4} + \underbrace{C^{12}H^{7}NS^{2}O^{6}}_{\text{Sulfanilinsäure.}}$$

Carbanilamid, Carbanilid. Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass wenn man das Doppelamid erhitzt, nach beendigter Entwickelung des Ammoniaks Carbanilamid in Verbindung mit Cyanursäure als fester Rückstand erhalten wird. Kocht man diesen Rückstand mit Wasser, so wird die Cyanursäure ausgezogen, worauf man das Carbanilamid in Alkohol löst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und krystallisiren lässt. Es schiesst dann in seideglänzenden Nadeln an. Es ist ferner schon angeführt worden, dass es auch gebildet wird,

1) Jahresbericht XXVI, 559.

enn man Cyansäurehydrat in Anilin leitet, und das tztere nicht abkühlt. Als beste Methode empfiehlt doch Hoffmann ein analoges Verfahren, wie gnault[1]) zur Bereitung von Chlorammonium-Carbid anwandte, indem man nämlich Chlorkohlenoxyd[2]) f Anilin einwirken lässt, wobei sich dieses letztere wärmt und bald in ein krystallinisches Gemenge Anilin-Chlorammonium und Carbanilamid umgesetzt wird, wie folgende Uebersicht darlegt:

$^{2}H^4NH^5 + \dot{C}Cl = C^{12}H^4NH^4Cl + C^{12}H^4NH^2\dot{C}$

Anilin-Chlor-ammonium. Carbanilamid.

Das so hervorgebrachte Product wird mit sieden- Wasser behandelt, welches das Anilin-Chlorammium auszieht und das Carbanilamid zurücklässt, hes dann durch einige Umkrystallisirungen mit hol gereinigt wird. Es wurde zusammengesetzt den aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{12}	72,81	73,90	73,91	73,31	73,58
H^6	5,72	5,00	5,92	5,82	5,66
N	13,07	—	—	—	13,01
O	—	—	—	—	7,75

$H^4NH^2\dot{C}$. Die Eigenschaft desselben, Sulfanil- unter Entwickelung von Kohlensäure zu bilden, man es mit concentrirter Schwefelsäure behand der Umstand, dass es im Sieden oder durch

---

[1]) Jahresb. XVII, 210.

[2]) Das Chlorkohlenoxydgas wird nach Hoffmann am adurch bereitet, das man Kohlenoxydgas durch sie- ntimonsuperchlorid, $SbCl^5$, leitet, welches letztere i in $SbCl^3$ verwandelt. Hierbei lässt sich jedoch h alles Kohlenoxydgas in Chlorkohlenoxyd verwandeln.

Schmelzen mit Kalihydrat Anilin und kohlensaures Kali bildet, geben der Richtigkeit seiner so aufgefassten Zusammensetzungsart eine weitere Stütze.

Carbamid-nitronilamincarbamid, Carbamid-nitrocarbanilid.

Bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Nitronilanin (= Nitranilin Hoffm.) hat Hoffmann die Beobachtung gemacht, dass ausser Dinitromelanilin noch ein anderer Körper von indifferenter Natur gebildet wird, der sich in langen Nadeln absetzt, wenn man nach beendigter Reaction die Lösung des gebildeten rohen Products in siedendem Wasser erkalten lässt. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	46,10	46,40
H^7	4,16	3,86
N^5	—	23,22
O^6	—	26,52

zufolge welcher derselbe ein Doppelamid seyn kann, für welches Hoffmann seiner Repräsentationsweise entsprechend, wonach 1 Aequivalent H durch $\ddot{\ddot{N}}$ substituirt werden kann, die Formel $NH^2\dot{C} + C^{12}\left\{\begin{matrix}H^5\\ \overline{N}\end{matrix}\right\}N\dot{C}$ aufstellt und dessen Bildung er in folgender Art erklärt:

$$2C^{12}H^6N^2O^4 + CNCl + 2\dot{H} = C^{12}\left\{\begin{matrix}H^5\\ \overline{N}\end{matrix}\right\}NHCl + C^{14}\left\{\begin{matrix}H^7\\ \overline{N}\end{matrix}\right\}N^2O^2$$

Nitronilanin — Chlorcyan — Salzsaures Nitronilanin — Carbamid-Nitrocarbanilid.

Hoffmann nennt diesen Körper *Carbamid-Nitrocarbanilid*, welchen Namen ich jedoch in *Carbamid-Nitronilanincarbamid* verändern zu müssen glaube, weil er, wenn man der Formel dafür die Gestalt von $NH^2\dot{C} + C^{12}H^5O\ddot{\ddot{N}}NH^2\dot{C} = Ad\dot{C} + niniAd\dot{C}$ giebt, in dem zweiten Gliede die Carbamidverbindung von

dem Paarlinge enthält, welcher mit Ammoniak das Nitronilanin bildet.

Eine analoge Verbindung soll gleichzeitig mit Diodomelanilin gebildet werden, wenn man Chlorcyan auf Jodanilin einwirken lässt.

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass das arbamid-Carbanilinamid die Elemente für eine Verndung enthält, welche als ein Anilinharnstoff beachtet werden kann, dass aber eine solche Ansicht ht durch die Reactions-Verhältnisse gerechtfertigt rd. Chancel [1]) behauptet, dass diese von Hoffnn bemerkte Bildung unrichtig sey, indem nur nsaures Anilinammoniumoxyd gebildet werde = 'ÄmĊy, wenn man cyansaures Kali mit schwefelem Anilinammoniumoxyd vermischt, und er hat erseits eine Verbindung entdeckt, welche jedoch solches doppelt gepaartes Ammoniak ist. Man t diese Verbindung durch Einwirkung von Amumsulfhydrat auf Nitrobenzamid (S. 196). Aber e Reaction sehr verwickelt wird, wenn man eine g des Nitrobenzamids in Alkohol anwendet, so am besten, dass man die Wirkung auf eine g desselben in siedendem Wasser vor sich gend die Mischung dann 24 Stunden lang ruhig lässt. Die Reaction findet dann in folgender tt:

Aniluraммoniak, Anilinharnstoff, Carbanilamid.

$$H^4O^2\ddot{N} + 6HS = C^{14}H^8N^2O^2 + 4H + 6S,$$

nzamid.

n ersieht daraus, dass sich dabei Schwefel hlägt. Wenn man diesen Schwefel abfiltrirt durchgegangene Lösung verdunstet, so er-

[1]) ue scientif. XXXIV, 182.

hält man schöne Krystalle von einer neuen Verbindung, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Durch Trocknen bei + 100 bis 120° verlieren die Krystalle 11,68 Procent Wasser, und bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Krystallisirt		Berechnet		Getrocknet		Berechnet
C^{14}	54,1	54,46	54,54	C^{14}	61,46	61,63	61,76
H^{10}	6,6	6,66	6,50	H^{8}	5,95	5,88	5,88
N^{2}	18,28	—	18,18	N^{2}	20,68	20,80	20,59
O^{4}	—	—	20,70	O^{2}	—	—	11,77,

$= C^{14}H^{8}N^{2}O^{2} + 2\dot{H}$. Der Formel für die getrocknete Verbindung kann die Gestalt von $C^{12}H^{4}, C^{2}HNO^{2}, NH^{3}$ = *anil,ur*Ak [1]) gegeben werden, und dass diese Ansicht die richtige ist, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass dieser Körper mit Säuren und Salzen analoge Verbindungen eingehen kann, als welche Ammoniak und Harnstoff characterisiren. Indem Chancel den theoretischen Ansichten huldigt, welche von Laurent und Gerhardt vorgelegt worden sind, so nennt er den in Rede stehenden Körper *Carbanilamid*, welchen Namen ich jedoch in *Anilinharnstoff* oder *Anilurammoniak* verändern will, um hierdurch auf die Paarlinge darin hinzudeuten. Beim Erhitzen mit Kalihydrat und beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure verhält es sich eben so, wie das vorhin angeführte Carbamid-Carbanilamid. Das Anilurammoniak löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. In einer Lösung in Alkohol, worin es beim Zutritt der Luft sehr bald roth wird, scheint es eine Veränderung zu erleiden, welche nicht stattfindet, wenn man es in Wasser aufgelöst hat, sondern es setzt sich daraus in platten, durchsichtigen, fast farb-

1) Siehe die Note auf S. 306.

losen Prismen ab, welche einen dem Salpeter ähnlichen Geschmack haben, und welche bei + 72° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Chancel, welcher ein Carbanilamid als einen Harnstoff betrachtet, hat folgende salzartige Verbindungen davon beschrieben:

Salpetersaures Anilurammoniumoxyd, *anil, ur*Am$\ddot{\bar{N}}$, ist auf den Gehalt an C und H analysirt worden. Es ist wenig löslich in Wasser, und setzt sich daraus in Krystallkrusten von kleinen Prismen oder in Warzen ab.

Salpetersaures Silberoxyd-Anilurammoniumoxyd. $\bar{\bar{N}}$ + *anil,ur*Ak, worin nur der Gehalt an Silber bestimmt wurde, setzt sich in Nadeln ab, wenn man siedende Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Anilurammoniak vermischt und dann erkalten lässt.

Anilur-Chlorammonium, *anil,ur*AmCl, krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln, und ist auf den Gehalt an C und H analysirt worden.

Anilurchlorammonium-Platinchlorid, *anil,ur*AmCl + PtCl², ist bei der Analyse zusammengesetzt gefunden worden, aus:

	Gefunden		Berechnet
C¹⁴	24,27	24,54	24,42
H⁹	2,70	2,74	2,61
N²	8,20	—	8,14
O²	—	—	4,65
Cl³	—	—	31,40
Pt	28,72	28,80	28,72

Es setzt sich beim Erkalten in orangefarbigen Nadeln ab, wenn man eine siedende Lösung von Anilurammoniak in Wasser mit einer Lösung von Platinchlorid und ein wenig Salzsäure versetzt.

Oxalsaures Anilurammoniumoxyd krystallisirt in seideglänzenden Warzen.

Vermischt man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von Anilurammoniak, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag.

Carbanilamidsäure, Carbanilsäure.

In der vorhin citirten Abhandlung sucht es Chancel wahrscheinlich zu machen, dass das Verhalten des Anilurammoniaks gegen kaustisches Kali beim Erwärmen in zwei verschiedene Stadien getheilt werden müsse: in dem ersteren wird unter Entwickelung von Ammoniak *carbanilsaures* (*anthranilsaures* Chancel, *carbanilamidsaures* Fritzsche) *Kali* gebildet, wie die folgende Gleichung vorstellt:

$$C^{14}H^{8}N^{2}O^{2} + \dot{K}\dot{H} = NH^{3} + C^{12}H^{4}NH^{2}\dot{C} + \dot{K}\ddot{C}$$

Anilurammoniak — carbanilamidsaures Kali.

und in der zweiten verwandelt sich das so entstandene Kalisalz in Anilin und in kohlensaures Kali, wie die folgende Gleichung darlegt:

$$\dot{K}C^{14}H^{6}NO^{5} + \dot{K}\dot{H} = C^{12}H^{7}N + 2\dot{K}\ddot{C}$$

carbanilamidsaures Kali. — Anilin.

In einer späteren Mittheilung hat Chancel [1]) gezeigt, dass dieses auch wirklich der Fall ist, dass sich also carbanilamidsaures Kali leicht bildet, wenn man das Anilurammoniak nur so lange mit einer concentrirten Lauge von Kali kocht, als sich noch Ammoniak entwickelt. Vermischt man dann die Flüssigkeit mit concentrirter Essigsäure, so setzt sich beim Erkalten die Carbanilamidsäure in orangefarbigen Krystallen ab. Diese Säure bildet Sulfanilinsäure, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure behandelt.

---

1) Compt. rend. XXVIII, 422.

ir Silbersalz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, ber es löst sich in ansehnlicher Menge in siedendem uf, woraus es sich dann beim Erkalten in langen Blättrn wieder absetzt, welche bei + 100° getrocknet orden können, ohne dass sie sich zersetzen.

Zersetzung des Cyananilins.

Hoffmann[1]) hat den Process bei der Einwirkung a Säuren auf das Cyananilin genauer erforscht. iandelt man das Cyananilin mit verdünnter Chlorsserstoffsäure, so löst sich die Base darin leicht , und wenn man dann die Lösung mit sehr star-Chlorwasserstoffsäure vermischt, so schlägt sich ius Anilin-Chlorammonium in krystallinischen Schupnieder, weil dieses Salz in starker Chlorwassersäure schwer löslich ist. Verdunstet man die äure-Lösung, so erhält man einen krystallinii Rückstand, woraus man durch kaltes Wasser ammonium und Anilin-Chlorammonium ausziecann. Wird der durch kaltes Wasser erschöpfte tand mit Wasser gekocht, so bleibt ein Körper ist zurück, welcher Oxanilamid ist = $C^{12}H^{4}Ad\ddot{C}$, nd sich zwei andere Körper auflösen, welche h von einander getrennt werden können, dass ie Wiederlösung bis zur Trockne verdunstet, n Rückstand mit Alkohol behandelt, worin sich ie auflöst und der andere zurückbleibt. Der te Körper ist *Oxamid* = $NH^{2}\ddot{C}$ und wird rein , wenn man ihn in Wasser auflöst, die Löit Thierkohle entfärbt, filtrirt und verdunstet. ie Lösung des anderen Körpers verdunstet, essen daraus weisse, haarfeine Flocken an, in Aether lösen und ohne Zersetzung sub-

---

1) m. Soc. Q. Journ. II, 300. — Ann. der Chem. u. CXIII, 180.

liminiren lassen, und welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden				Mittel	Berechnet
C^{16}	59,45	58,13	58,15	58,13	58,46	58,53
H^8	5,05	4,76	4,84	4,88	4,88	4,87
N^2	16,71	—	—	—	16,71	17,07
O^4	—	—	—	—	—	10,73

$= C^{16}H^8N^2O^4 = NH^2\ddot{C} + C^{12}H^4NH^2\ddot{C} = Ad\ddot{C} +$ *anil*$Ad\ddot{C}$, d. h. der andere Körper ist ein Doppelamid

Oxamid-Oxanilamid.

= *Oxamid-Oxanilamid*, folglich ein zweites Beispiel von Doppelamiden, von denen das erste das im Vorhergehenden angeführte Carbamid-Carbanilamid ist. Dass diese Erklärungsweise die richtige ist, folgt auch aus seinem Verhalten gegen concentrirte Kalilauge in der Wärme, wodurch es sich nach folgender Darstellung:

$Ad\ddot{C} +$ *anil*$Ad\ddot{C} + 2\dot{K}\dot{H} = 2\dot{K}\ddot{C} +$ *anil*$Ak + Ak$

in oxalsaures Kali, Anilin und in Ammoniak umsetzt, so wie auch aus seinem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, wodurch es die Veränderung erleidet, welche aus folgender Vorstellung ersehen wird:

$C^{16}H^8N^2O^4 + 3\dot{H}\dddot{S} = 2\dot{C} + 2\ddot{C} + (C^{12}H^4NH^2\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}) + NH^4\dddot{S}$

Sulfanilamidsäure.

Die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Cyanilin und die dabei gleichzeitig stattfindende Bildung von Chlorammonium, Anilin-Chlorammonium, Oxamid, Oxanilamid und Oxamid-Oxanilamid lassen sich leicht dadurch erklären: dass

$C^{14}H^7N^2 + 2\dot{H} + 2HCl$

Cyananilin

die Elemente darbieten sowohl für

$C^{12}H^4NH^2\ddot{C} + NH^4Cl$
Oxanilamid

auch für

$NH^2\ddot{C} + C^{12}H^4NH^4Cl$
Oxamid. Anilin-Chlorammonium,

dass also die Bildung des Doppelamids davon ·ühren muss, dass die einfachen Amide im Bil- ʒsmomente in Verbindung treten.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Cyananilin so wie Chlorwasserstoffsäure. Concentrirte ·efelsäure setzt es dagegen um, indem sie, unter ickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, dar- ulfanilaminsäure und schwefelsaures Ammonium- hervorbringt, wie die folgende Vorstellung dar-

$$N^2 + 2\dot{H}\ddot{S} + 2\dot{H} = \ddot{C} + C + (C^{12}H^4NH^2\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}) + NH^4\ddot{S}.$$

›m wirkt heftig auf Cyananilin ein, und Hoff- glaubt, dass dabei im Anfange Tribromcyan- gebildet werde, und dass darauf die Verbin- urch fortgesetzte Einwirkung unter Entwicke- on Wärme eine Menge von Metamorphosen ufe, welche mit der Bildung von Tribromani- gten, besonders wenn Alkohol vorhanden sey. :h kaustische Alkalien wird das Cyananilin im ast nicht verändert, selbst wenn man Alko- ›tzt. Aber durch Schmelzen damit werden Ammoniak und kohlensaures Kali gebildet, twickelung von Wasserstoffgas, wie die fol- orstellung erklärt:

$$+ 2\dot{K}\dot{H} + 2\dot{H} = C^{12}H^7N + NH^3 + H + 2\dot{K}\ddot{C}$$
n — Anilin.

Die Entwickelung von Chlorwasserstoff dabei ist von Hoffmann genauer untersucht und bestätigt worden.

Dicyanomelanilin, Metamorphosen desselben.

Hoffmann [1]) hat ferner seine sehr gründlichen Forschungen über die Metamorphosen des Anilins und dessen Derivate fortgesetzt, welche auch noch dadurch besonders an Werth gewonnen haben, dass sie auf eine so klare und deutliche Weise mitgetheilt worden sind. Dabei nahm er sich die Erforschung des Körpers vor, welche von ihm Dicyanomelanilin [2]) genannt worden ist, und dessen basischen Eigenschaften sich dadurch sehr wohl zu erkennen gaben, dass er von Säuren aufgelöst und durch Alkalien unverändert daraus wieder niedergeschlagen werden kann, welche Ausfällung aber sogleich geschehen muss, weil er sich sonst mit grösster Leichtigkeit umsetzt, worin er dem Cyananilin [3]) ähnlich ist, wiewohl er dieses in der Leichtigkeit, mit welcher die Bestandtheile umgesetzt werden, bei weitem übertrifft.

Melanilbioximid, Melanoximid, Oxamelanil.

Löst man das Dicyanomelanilin in Chlorwasserstoffsäure auf, so scheidet sich schon in einigen Minuten aus der Lösung ein gelber Niederschlag ab, während Chlorammonium in der Lösung bleibt. Der gelbe Niederschlag löst sich in wenig Wasser auf, aber dagegen leichter, wiewohl doch noch schwierig in siedendem Alkohol, und er setzt sich daraus beim Erkalten theils als eine Krystallkruste und theils als eine Harzmasse wieder ab, welche allmälig eine krystallinische Textur annimmt. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

---

1) Chem. Soc. Q. Journ. II, 307. — Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV, 1.

2) Jahresb. XXIX, 329.

3) Das. S. 313.

	Gefunden			Mittel	Berechnet
C^{30}	64,41	67,40	67,76	67,52	67,92
H^{11}	4,05	4,21	4,12	4,12	4,15
N^{5}	15,38	15,84	—	15,40	15,84
O^{4}	—	—	—	—	12,09,

nach er durch die Formel $C^{30}H^{11}N^{5}O^{4}$ ausgedrückt d, in Folge welcher sich dann seine Bildung auf ende Weise erklärt:

$$ {}^{15}N^{5} + 4H + 2HCl = C^{30}H^{11}N^{5}O^{4} + NH^{4}Cl, $$

ano- nilin — Der gelbe Körper.

Hoffmann hat auch durch die Bestimmung der ität von dem gebildeten Salmiak gefunden, dass rade derjenigen entspricht, welche die Formel setzt. Da nun diese Zusammensetzungsformel durch entstanden betrachtet werden kann, dass em zweifach-oxalsaurem Melanilin-Ammonium- Atome Wasser ausgetreten sind, wie die fol- Vorstellung darlegt:

$$ N^{2}NH^{4}\ddot{C} + H\ddot{C}) - 4\dot{H} = C^{30}H^{11}N^{5}O^{4} = C^{26}H^{10}N^{2}NH\ddot{C}^{2}, $$

oxalsaures Me- mmoniumoxyd. — Der gelbe Körper.

Ansicht dadurch unterstützt wird, dass wenn Lösung des gelben Körpers in Alkohol mit etzt, eine Krystallmasse von Melanilin-Am- gebildet wird, während Oxalsäure in der ge aufgelöst bleibt, wodurch sich wiederum ges Reactions-Verhältniss herausstellt, wie ähnlichen Behandlungsweise des Bisuccin- Bicamphimids (sauren bernsteinsauren und uren Ammoniumoxyds minus 4 Atome $\dot{H}$), Hoffmann, dass dieser Körper ein Imid sey,

welches er Melanoximid oder Oxamelanil nennt, aber welchen Namen ich in *Melanilbioximid* umändern zu müssen glaube, weil die ihn constituirenden Theile von Melanil = $C^{26}H^{10}N^2$ und vom Bioximid = $NH\bar{C}^2$ ausgemacht werden, wonach die Formel *melanil*Ad$\bar{C}^2$ = $C^{26}H^{10}N^2NH\bar{C}^2$ wird.

Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verändern das Melanilbioximid nicht. Vermischt man aber die Lösung desselben in Alkohol mit Chlorwasserstoffsäure, so färbt sie sich zuerst gelb mit Entwickelung eines eigenthümlichen cyanartigen Geruchs; darauf wird sie bald farblos, und dann hat sie sich auf die Weise umgesetzt, dass sich, unter Aufnahme von Wasser, Oxalsäure und Melanilin-Chlorammonium gebildet haben. Ausser Oxalsäure und Melanilin-Ammoniak wird allerdings noch ein anderer Körper gebildet, welcher beim Erkalten in langen Nadeln anschiesst, aber die Natur desselben ist noch nicht genauer erforscht worden. Gleichwie mehrere andere Imide, so kann auch das Melanilbioximid eine Verbindung mit Silberoxyd eingehen, und diese Verbindung wird als ein hellgelber amorpher Niederschlag erhalten, wenn man eine mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte Lösung von dem Imid in Alkohol mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt.

Anilocyansäure. Im vorigen Jahresberichte, S. 329 ist angeführt worden, dass saures oxalsaures Melanilin-Ammoniumoxyd beim Erhitzen Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickelt, während Anilin und ein sehr riechender Körper überdestillirt, und strahlige Krystalle im Halse der Retorte abgesetzt werden, mit Zurücklassung einer harzigen Masse in der Retorte. Hoffmann giebt nun an, dass der krystallinische Sublimat Carbanila-

id ist, dass er aber den riechenden Körper aus der
hlensäure und dem Kohlenoxyd nicht habe con-
nsiren können. Dagegen glückte es ihm bei der
cknen Destillation von Melanilbioxïmid, wobei un-
Entwickelung einer reichlichen Menge von Koh-
oxyd und wenig Kohlensäure eine gelbe Flüssig-
überdestillirte, welche Nase und Augen stark af-
te. Am Ende der Destillation wird auch Carb-
amid gebildet, und als Rückstand bleibt eine
ach gefärbte, durchsichtige, harzähnliche Masse.
Ausbeute an Destillat beträgt nicht mehr als un-
r 10 Procent von dem angewandten Melanilbi-
d, und sie ist noch geringer, wenn man nicht
ede Weise das Hinzukommen von Wasser ver-
t. Das Destillat wird von eingemengtem Carb-
id durch Abkühlen, Auspressen und neue De-
n gereinigt, worauf es ein farbloses, dünnflü-
stark riechendes Liquidum ist. Es ist schwe-
Wasser, bricht das Licht stark, kocht bei +
und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	69,83	70,20	70,58
H^{5}	4,40	4,34	4,20
N	11,92	—	11,76
O^{2}	—	—	13,46,

es durch die Formel $C^{14}H^{5}NO^{2}$ ausgedrückt
elche wiederum so gedeutet werden kann,
ein mit Anilin gepaartes Cyansäurehydrat
$= C^{12}H^{4},C^{2}NO,\dot{H} =$ *anil*$\overline{Cy}\dot{H}$, und da
sicht durch viele Reactions-Verhältnisse,
eser Körper zeigt, gerechtfertigt wird, so
offmann *Anilocyansäure* genannt, wiewohl
cyansauren Salzen entsprechende Verbin-
von nicht dargestellt werden konnten. Be-

handelt man die Anilocyansäure mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich Sulfanilaminsäure. Gegen kaustisches Kali und Chlorwasserstoffsäure verhält sie sich völlig analog dem Cyansäurehydrat, sie entwickelt Kohlensäure, während die Elemente von Wasser gebunden werden. Aber während das Cyansäurehydrat dabei Ammoniak bildet, welches mit einem anderen Atom Cyansäurehydrat Urenoxyd-Ammoniak (Harnstoff) hervorbringt, wie die folgende Vorstellung darlegt:

$$C^2\bar{N}O,\dot{\bar{H}} + 2\dot{\bar{H}} - 2\ddot{C} = \bar{N}\bar{H}^5$$

$$\bar{N}\bar{H}^5 + C^2\bar{N}O,\dot{\bar{H}} = C^2\bar{H}^4\bar{N}^2O^2,$$

welches letztere Glied aber auch als ein Carbamid $= 2\bar{N}\bar{H}^2\dot{C} = 2Ad\dot{C}$ betrachtet werden kann, so setzt sich die Anilocyansäure auf vollkommen analoge Weise in folgender Art um:

$$C^{12}\bar{H}^4, C^2\bar{N}O, \dot{\bar{H}} + 2\dot{\bar{H}} - 2\ddot{C} = C^{12}\bar{H}^4, \bar{N}\bar{H}^3.$$

$$C^{12}\bar{H}^4, \bar{N}\bar{H}^5 + C^{12}\bar{H}^4, C^2\bar{N}O, \dot{\bar{H}} = C^{26}\bar{H}^{12}\bar{N}^2O^2 =$$

$$2C^{12}\bar{H}^4, \bar{N}\bar{H}^2\dot{C} = 2\mathit{anil}Ad\dot{C},$$

und bildet Carbanilamid. Dieselben symmetrischen Veränderungen des Cyansäurehydrats und der Anilocyansäure finden auch statt, wenn man sie mit Anilin oder mit Ammoniak behandelt, denn während das Cyansäurehydrat mit Anilin Carbamid-Carbanilid bildet, bringt die Anilocyansäure Carbanilamid hervor, und während das Cyansäurehydrat mit Ammoniak Harnstoff (Bicarbamid) bildet, bringt die Anilocyansäure Carbamid-Carbanilid [1]) hervor.

---

1) Durch Einwirkung der Anilocyansäure auf Cumidin, Toluidin und Leukolin glaubt Hoffmann Verbindungen hervorgebracht zu haben, welche in Betreff ihrer Zusammensetzung Carbanilamid-Carbocumamid, Carbanilamid-Carbotolamid und Carbanilamid-Carboleukamid seyn würden.

Die Anilocyansäure löst sich mit Entwickelung von Wärme in den verschiedenen Alkoholarten auf, and beim Verdunsten schiessen aus den Lösungen Krystalle an, welche zwar noch nicht völlig studirt worden sind, die aber doch solchen Aethyloxydverbindungen zu entsprechen scheinen, welche bekanntlich mit den Elementen der Cyansäure gebildet werden, nämlich auf die Weise, dass wenn

$$C^4H^6O^2 + C^2NO\dot{H} = C^6H^7NO^4 = C^4H^5O + NH^2\dot{C}\ddot{C} = \dot{A}eAd\dot{C}\ddot{C},$$

Alkohol — Cyansäurehydrat. — Urethan. — Carbaminsaures Aethyloxyd.

liefert, so giebt:

$$C^4H^6O^2 + C^{12}H^4, C^2NO\dot{H} = C^4H^5O + C^{12}H^4, NH^2\dot{C}\ddot{C} = \dot{A}e\mathit{anil}Ad\dot{C}\ddot{C}.$$

Anilocyansäure — Carbanilaminsaures Aethyloxyd.

Ein entsprechendes $\dot{M}e\mathit{anil}Ad\dot{C}\ddot{C}$ scheint ebenfalls zu existiren.

Melanilin beim Erhitzen.

Bevor Hoffmann glaubte, das Verhalten des Melanilbioximids in höherer Temperatur genügend erklären zu können, nahm er sich vor, das Verhalten des Melanilins bei Erhitzen zu studiren. Dabei fand er, dass dieser Körper bei + 120° bis + 130° schmilzt und Anilin abgiebt, und dass er in höherer Temperatur Ammoniak entwickelt, dass aber die Temperatur unmöglich so regulirt werden kann, dass nur Anilin erhalten wird. Der Rückstand bildet dann eine durchsichtige, schwach gefärbte Harzmasse, welche in Wasser unlöslich ist, sich aber, wiewohl schwierig in Alkohol löst, und welche mit concentrirter Schwefelsäure eine Lösung bildet, woraus sie durch Wasser wieder abgeschieden wird. Wiewohl es demnach nicht möglich war, diesen Rückstand im reinen Zustande darzustellen, so ist Hoffmann doch der An-

sicht, gestützt auf seine Bestimmungen des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff, so wie auf den Gewichtsverlust, welchen das Melanilin beim Erhitzen erleidet, dass die Zusammensetzung dieses Rückstandes mit der Formel $C^{54}H^{25}N^{7}$ ausgedrückt werden könnte, wonach er wiederum als ein Anilin-Mellon in Verbindung mit 3 Atomen Anilin betrachtet werden kann, nämlich als:

$$C^{12}H^{4}, C^{6}N^{4} + 3C^{12}H^{4}, NH^{2}$$

Anilin-Mellon. Anilinammoniak,

wodurch sich das Verhalten des Melanilins beim Erhitzen auf folgende Weise erklärt:

$$3C^{26}H^{15}N^{5} = C^{54}H^{25}N^{7} + 2C^{12}H^{4}, NH^{3}$$

Melanilin. Rückstand. Anilin.

Diese Ansicht betrachtet Hoffmann als bestätigt, sowohl durch die Bildung von Mellon und Ammoniak beim Erhitzen von Melam:

$$C^{12}H^{9}N^{11} = 2C^{6}H^{4} + 3NH^{4},$$

Melam Mellon

als auch durch das Verhalten des Chlorcyanilids [1]) beim Erhitzen, indem dasselbe dabei Ammoniak entwickelt und einen nach der Formel $C^{30}H^{11}N^{5}$ zusammengesetzten Körper zurücklässt, welcher als eine Verbindung von 1 Atom Anilin-Mellon und 1 Atom Anilin [2]) betrachtet werden kann, indem

$$C^{30}H^{11}N^{5} = C^{12}H^{4}, C^{6}N^{4} + C^{12}H^{4}, NH^{3}$$

Anilin-Mellon Anilin.

Melanilbioximid beim Erhitzen. Als Hoffmann dann den Rückstand von dem Erhitzen des Melanilbioximids analysirte, bekam er

1) Jahresb. XXIX, 281.

2) Einen Körper von ganz gleicher Zusammensetzung bekam Hoffmann, als er Melanilbioximid einer höheren Temperatur aussetzte.

Zahlen, welche ziemlich gut mit der Formel $C^{56}H^{25}N^{7}O^{2}$ übereinstimmten, in Folge welcher er glaubt, dass das Melanilbioximid beim Erhitzen in Kohlenoxyd, Anilocyansäure und in diesen Rückstand zerfalle, indem

$$3C^{50}H^{11}N^{5}O^{4} = 6C + 2C^{14}H^{5}NO^{2} + C^{56}H^{25}N^{7}O^{2}$$

und dass Kohlensäure und Carbanilamid bei dem Erhitzen nur secundäre Producte sind, gebildet auf Kosten der Anilocyansäure, dadurch, dass in dem ersteren Falle etwas regenerirtes Wasser mitwirkend war und in dem letzteren Falle sich 1 Atom Anilin mit den Elementen dieser Säure vereinigte, um 2 Atome Carbanilamid zu bilden.

Bekanntlich erhält man durch Wegnahme von 2 oder von 4 Atomen Wasser aus neutralen oder sauren Ammoniumoxydsalzen entweder Amide, Nitrile, Aminsäuren oder Imide, und ist es geglückt, mehrere von diesen Producten darzustellen, welche auf gepaarte Ammoniakarten hindeuten. Als Hoffmann[1]) die dahin gehörigen Verbindungen des Anilins zusammenstellte, fand er, dass mehrere, sowohl Anil*amide* als auch Anil*aminsäuren* und Anil*imide* beobachtet worden sind, dass aber noch kein Anilnitril bemerkt worden war. Er versuchte daher ein solches darzustellen, und glaubte zu diesem Endzweck das Verhalten des Aniloxamids genau studiren zu müssen, um ein Aniloxnitril oder, was dasselbe ist, ein Cyananil ($C^{12}H^{4}$, NC = *anil*Cy) zu erhalten. Als er dann das Aniloxamid wiederholten Destillationen unterwarf, sublimirte sich dasselbe jedoch grösstentheils unverändert mit einer nur geringen Einmen-

Anilnitrile existiren nicht.

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 331. — Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV, 33.

gung von ein wenig als Nebenproduct zugleich gebildeter Anilocyansäure. Als er bei der letzten Operation gleichzeitig auch wasserfreien Baryt anwandte, so entwickelte sich nur Anilin, und bei Versuchen, in welchen er das Aniloxamid über Chlorzink oder wasserfreier Phosphorsäure destillirte, fand unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäure eine fast vollständige Verkohlung statt, während ein wenig von einer ölartigen Flüssigkeit überdestillirte und ein Sublimat gebildet wurde. Als er endlich eben so negative Resultate bekam, indem er aus benzoesaurem Anilammoniumoxyd ein Anilbenzonitril darzustellen versuchte, und ausserdem von den Versuchen Nachricht bekam, welche Cahours ohne Resultat angestellt hatte, um ein Anilcumnitril hervorzubringen, so betrachtet er es als ziemlich erwiesen, dass Anilnitrile nicht existiren können. Bei den Versuchen, sich dieses Verhalten zu erklären, wirft er die Frage auf: sind die organischen Basen, wie sie Berzelius aufgestellt hat, als gepaarte Ammoniak-Verbindungen zu betrachten, oder müssen sie nach Liebig als Amid-Verbindungen angesehen werden? Ungeachtet nun Hoffmann die Ansicht von Berzelius als durch vielfache Gründe unterstützt betrachtet, so glaubt er doch, dass die Unfähigkeit des Anilins, Nitrile zu bilden, zu den Thatsachen gehöre, welche für die Ansicht von Liebig sprechen, weil das neutrale oxalsaure Salz von dieser Base, angenommen, dass es nach der Formel $(C^{12}H^5)H^2N\dot{H}\ddot{C}$ zusammengesetzt ist, und also ausserhalb der Parenthese nur 3 Doppelatome Wasserstoff enthält, nicht die Elemente von 4 Atomen Wasser abgeben kann, ohne dass der Paarling $= C^{12}H^5$ (Phenyl) zerstört wird.

Wertheim[1]) hat, zum Theil in Gesellschaft mit Rochleder, das Piperin einer genaueren Prüfung unterworfen. Nach der Elementar-Analyse von Regnault[2]), Will und Varrentrapp[3]) und Laurent[5]) hat man diese Base als nach der Formel $C^{34}H^{19}NO^{6}$ zusammengesetzt betrachtet. Aber diese Formel ist durch keine Analysen von Piperin-Verbindungen controlirt worden, welche eine constante Zusammensetzung darbieten. Denn das von Will und Varrentrapp dargestellte Platindoppelsalz war gelb und gab bei der Analyse variirende Gehalte an Platin, und die Angabe, dass das Piperin 13,05 Procent Chlorwasserstoff aufnimmt, giebt keine solche Sicherheit, um darauf das Atomgewicht des Piperins gründen zu können. Wertheim hat das Platindoppelsalz auf die Weise bereitet, dass er eine concentrirte Lösung von einem mehrere Male umkrystallisirten Piperin in Alkohol mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und darauf mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Platinchlorid in Alkohol versetzte. Beim freiwilligen Verdunsten schoss das Doppelsalz in grossen dunkel orangerothen Krystallen an, welche mit kaltem absoluten Alkohol gewaschen wurden. Durch Wasser werden diese Krystalle zersetzt. Bei der Analyse gaben sie folgende Resultate: Piperin.

	Gefunden				Berechnet	
					Wertheim	$C^{70}H^{38}N^{2}O^{10}Cl + PtCl^{2}$
C^{70}	54,61	54,40	54,53	—	54,46	54,405
H^{38}	5,48	5,40	5,26	5,05	4,93	5,052
Pt	12,69	12,68	12,75	12,78	12,79	12,764
N^{2}	3,53	—	—	—	3,68	3,627
Cl^{3}	13,41	—	—	—	13,77	13,782
O^{10}	10,37	—	—	—	10,37	20,370

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 58.
2) Jahresbericht XVIII, 546.
3) Das. XXII, 450.
4) Das. XXVIII, 26[illegible].

wonach Wertheim die Formel $C^{70}H^{58}N^{2}O^{10}Cl + PtCl^{2} = C^{70}H^{54}NAmCl + PtCl^{2}$ vorschlägt, und die Zusammensetzung Piperins selbst in folgender Art berechnet:

	Berechnet		Berechnet
C^{70}	74,29	C^{70}	74,205
H^{57}	6,55	H^{58}	6,713
N^{2}	5,01	N^{2}	4,947
O^{10}	14,15	O^{10}	14,135

wonach er die Formel $C^{70}H^{54}NO^{10} + NH^{5}$ dafür aufstellt, welche auch mit der Annahme, dass das freie und krystallisirte Piperin 2 Atome Wasser enthält und also durch die Formel $C^{70}H^{57}N^{2}O^{10} + \dot{H}$ ausgedrückt wird, sehr wohl mit den Resultaten der Analysen von Laurent übereinstimmt, während Regnault's Analysen nach dem sichererem Atomgewicht für Kohlenstoff, welches erst später festgestellt worden, umgerechnet werden müssen. Inzwischen scheint es, dass Wertheim bei seinen Analysen einen gar zu grossen Ueberschuss an Wasserstoff erhalten habe, wenn man ihn mit dem vergleicht, welchen die Formel voraussetzt, und ich habe mir daher erlaubt, sowohl für das Platindoppelsalz als auch für das wasserfreie Piperin die berechneten Zusammensetzungen hinzuzufügen, welche meiner Ansicht nach besser mit den gefundenen Werthen übereinstimmen. Wiewohl nun nach meiner Ansicht die richtige Formel für das wasserfreie Piperin $= C^{70}H^{58}N^{2}O^{10}$ seyn würde, so will ich doch im Folgenden die Formeln von Wertheim anwenden, welche, wie man sieht, leicht in die anderen umgeändert werden können, wenn man ihnen 1 Aequivalent Wasserstoff zufügt.

Vermischt man Piperin mit der 3—4fachen Ge-

wichtsmenge Natron-Kalk und setzt man das Gemenge in einer Retorte einer Temperatur von + 150° bis + 160° aus, so destillirt eine farblose ölrtige Flüssigkeit über, welche mit Ausnahme der igenschaft, nach einiger Zeit Eiweiss zu coaguliren, it der von Anderson in Steinkohlenöl entdeckten ise, dem Picolin = $C^{12}H^7N$, so übereinstimmt, ss Wertheim sie als damit identisch betrachtet, is er denn auch durch die Analyse des Platindopsalzes von der so gebildeten Base bestätigte. ch der Abdestillation des Picolins ist in der Rete noch eine zimmetbraune Masse zurück, und bedelt man diese mit vielem Wasser, so zieht die überschüssiges Kali aus, und dann kann mit Alol noch vorhandenes Piperin ausgezogen werden. ht man den Rückstand nun mit sehr verdünnter rwasserstoffsäure, um den Kalk auszuziehen, so mmt man eine harzähnliche Masse, die man in hol löst, durch mit etwas Salzsäure versetztes er daraus wieder niederschlägt, dann auswäscht bei + 100° trocknet. Sie ist nun ein blassgelgrobes Pulver, welches beim Reiben sehr elekwird, und welches bei der Analyse zusamment gefunden wurde aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{128}	73,56	74,17	74,02
H^{67}	7,00	6,86	6,45
N^5	4,08	4,08	4,09
O^{20}	15,36	14,89	15,44

Formel $C^{128}H^{67}N^5O^{20}$ hat Wertheim auf em Wege bestimmt, indem sie = 2 Atome — 1 Atom Picolin ist, wie die folgende Vordarlegt:

$I^{57}N^2O^{10} - C^{12}H^7N = C^{128}H^{67}N^5O^{20}$.

Nach dieser Ansicht aber würde das Piperin ein gepaartes Picolin seyn = $C^{58}H^{50}NO^{10}$, $C^{12}H^{7}N$ = *pip,pic*Ak.

Da aber die also bei + 150 — 160° behandelte Masse als eine Verbindung angesehen werden konnte, welche noch Picolin enthielt, so suchte Wertheim dieses Picolin durch weiteres Erhitzen auszutreiben, um dadurch das Paarungsglied $C^{58}H^{50}NO^{10}$ zu isoliren, aber dieses glückte nicht, indem sich mit dem Picolin zugleich auch Ammoniak entwickelte, als die Masse bis zu + 200° erhitzt wurde, und als er dann den Rückstand mit Wasser behandelte, so bekam er eine alkalische Lösung, worin Chlorwasserstoff gelbe Flocken ausfällte, welche ein Stickstoff-freier Körper waren, der bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{58}	71,41	71,45
H^{27}	5,65	5,54
O^{14}	22,04	23,01,

was mit der Formel $C^{58}H^{27}O^{14}$ übereinstimmt, und also ausweist, dass dieser Körper auf Kosten des gesuchten Paarlings = $C^{58}H^{50}NO^{10}$ dadurch gebildet worden ist, dass 1 Atom Ammoniak daraus ausgetreten ist, und dafür 4 Atome Sauerstoff aufgenommen worden sind.

Narkotin, Narcogenin. Nachdem Wertheim in dem Körper $C^{58}H^{50}NO^{10}$ den Gehalt an 1 Atom Wasser angenommen hatte, wodurch die Formel für das Piperin = $C^{58}H^{29}NO^{9}$, $\dot{H}C^{12}H^{7}N$ werden würde, stellt er einige Betrachtungen über das wechselseitige Verhältniss zwischen Narkotin, Cotarnin und Narcogenin an, woraus folgen würde, dass Narkotin ein mit Wasser und dem Körper $C^{20}H^{12}O^{8}$ gepaartes Cotarnin sey, indem

$$C^{26}H^{12}NO^{5} + C^{20}H^{12}O^{8} + \dot{H} = C^{46}H^{25}NO^{14},$$

Cotarnin Narkotin

während Narcogenin ein mit Wasser und demselben Körper $= C^{20}H^{12}O^{8}$ gepaartes Cotarnin seyn würde, aber mit 2 Atomen sowohl von Wasser als auch von Cotarnin, indem:

$$2C^{26}H^{12}NO^{5} + C^{20}H^{12}O^{8} + 2\dot{H} = C^{72}H^{38}N^{2}O^{20}$$

Cotarnin Narcogenin.

Furfurin, überchlorsaures. Ueberchlorsaures Furfurin krystallisirt nach Bödecker[1]) in langen, dünnen, glänzenden Prismen, schmeckt unangenehm bitter, löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Es ist nach der Formel $fur\mathring{A}m\dddot{Cl} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt, wird schon bei + 60° undurchsichtig, und schmilzt bei + 150° bis + 160° zu einer klaren Masse, die dann in stärkerer Hitze explodirt. Dieses Salz ist von Dauber[2]) in krystallographischer Hinsicht genauer untersucht worden.

Nitromesidin. Maule[3]) hat auf die Weise ein neues organisches Alkali dargestellt, dass er eine Lösung von Dinitromesitilol mit Schwefelwasserstoff behandelte. Dieses Dinitromesitilol ist ein von Hoffmann entdeckter Körper, worüber ich weiter unten das Nähere anführen werde Vermischt man die Flüssigkeit nach vollendeter Einwirkung mit Chlorwasserstoffsäure, so kann man aus der dann von Schwefel abfiltrirten Lösung durch Ammoniak eine Base ausfällen, welche dadurch gereinigt wird, dass man sie wiederholt in Chlorwasserstoffsäure auflöst und durch Ammoniak wieder ausfällt, und nun mehrere Male mit Alkohol umkrystalli-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 63.

2) Das. S. 67.

3) Chem. Soc. Q. Journ. II, 116. — Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI, 137.

sirt. Sie bildet dann lange, nadelförmige, goldgelbe Krystalle. Diese Base ist *Nitromesidin* genannt worden. Sie schmilzt schon unter + 100°, verflüchtigt sich bei + 100° ohne sich zu zersetzen, und verbrennt mit blauer Flamme. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether aber wenig in Wasser, was sich aber doch davon gelb färbt, und ihre Lösungen schmecken bitter. Nach den Analysen sowohl der freien Base als auch ihres salzsauren Salzes und des Platindoppelsalzes davon hat sie sich mit dem Nitrocumidin [1]) als völlig gleich zusammengesetzt heraus gestellt, so dass sie der Formel $C^{18}H^{12}N^{2}O^{4} = C^{18}H^{9}O\ddot{\ddot{N}}Ak$ = *nimes*Ak entspricht.

Das Nitromesidin löst sich leicht in Säuren und bildet damit krystallisirbare Salze, die aber stets sauer reagiren, sich leicht in Alkohol lösen, und durch Wasser leicht zersetzt werden.

Nitromesidin-Chlorammonium, *nimes*AmCl, krystallisirt in farblosen Nadeln.

Nitromesidinammonium-Platinchlorid, *nimes*AmCl + $PtCl^{2}$, setzt sich in gelben Krystallen ab, wenn man gesättigte Lösungen von beiden Salzen vermischt und das Gemisch erkalten lässt. Man reinigt es dann durch Umkrystallisiren mit Alkohol.

Schwefelsaures Nitromesidin-Ammoniumoxyd bildet weisse seideglänzende Krystalle.

Salpetersaures Nitromesidin-Ammoniumoxyd entwickelt rothe Dämpfe, wenn man es mit einem Ueberschuss von Salpetersäure verdunstet.

«*Phosphorsaures Nitromesidin - Ammoniumoxyd* $(nimes\dot{A}m)^{5}\dddot{\dot{P}}$, gab bei der Analyse dieser Formel entsprechende Resultate. Es krystallisirt in orangegelben Blättern. Ein saures phosphorsaures Salz,

1) Jahresbericht XXIX, 334.

welches nur 1 Atom Base enthält, scheint ebenfalls zu existiren.

Das Verhalten gegen Brom unterscheidet das Nitromesidin am meisten von Nitrocumidin. Denn während das Nitrocumidin beim Behandeln mit Brom einen festen krystallinischen Körper hervorbringt, bildet das Nitromesidin mit Brom eine dunkle ölartige Flüssigkeit. Behandelt man das Nitromesidin in einer Lösung in Alkohol mit Chlor, so bildet sich eine feste fleischfarbige Masse, die sich in siedendem Aether auflöst und sich daraus beim Erkalten wieder niederschlägt.

Das Trinitromesitilol wird durch Schwefelwasserstoff nur schwierig reducirt, und es bringt dann einen Körper hervor, der ebenfalls basische Eigenschaft besitzt.

Laurent und Chancel [1]) haben nun genauere Angaben über die Bereitungsweise und Eigenschaften des organischen Alkali's mitgetheilt, welches sie *Flavin* genannt haben. Kocht man das Destillat, welches bei der trocknen Destillation vom benzoesaurem Kalk erhalten wird, nachdem jedoch daraus sowohl Benzin als auch die zuletzt übergehenden Destillations-Producte entfernt worden sind, einige Stunden lang mit rauchender Salpetersäure, so scheidet sich dann auf Zusatz von Wasser ein gelbes dickes Oel ab, welches beim Erkalten zum Theil flüssig bleibt und zum Theil zu einer weichen harzähnlichen Masse erstarrt. Behandelt man diese abgeschiedene Masse, nachdem die Salpetersäure davon abgegossen worden ist, mit Alkohol und etwas Aether, so löst sie sich fast vollständig darin auf und die Flüssigkeit verwandelt sich in einigen Tagen in eine Krystallmasse, welche aus mehreren Stoffen besteht, deren Tren- Flavin.

1) Revue scientif. XXXIV, 115.

nung von einander den Verff. nicht glückte. Behandelt man dagegen diese Masse mit einem Gemisch von Ammoniumsulfhydrat, Aether und Alkohol, so löst sie sich auf, und in Zeit von 24 Stunden setzen sich Krystallnadeln von dem Alkali daraus ab, welches den Namen Flavin bekommen hat. Nach dem Waschen wird dasselbe dadurch gereinigt, dass man es wiederholt in Chlorwasserstoffsäure auflöst und durch Ammoniak daraus wieder niederschlägt, und dass man es dann mit Alkohol umkrystallisirt.

Das Flavin krystallisirt in farblosen oder schwach gelb gefärbten Nadeln, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether, gibt beim Erhitzen mit Alkali ein Oel, welches in Säure löslich ist, und daher basische Eigenschaften besitzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{12}	73,1	73,58
H^6	5,9	5,66
N	13,5	13,01
O	—	7,75,

welches Resultat mit der Formel $C^{12}H^6NO$ = $C^{12}H^5ONH^5$ = *flavo*Ak übereinstimmt, aber Laurent und Chancel nehmen darin die doppelte Anzahl von Atomen der Grundstoffe = $C^{26}H^{12}N^2O^2$ an. Vergleicht man es mit dem Carbanilamid (S. 308) so enthält es dieselbe Anzahl von Atomen der Elemente, aber es unterscheidet sich davon dadurch, dass dieselben in ungleicher Art gruppirt sind. Seine Bildung aus Binitrobenzophenon (S. 193) wird auf folgende Weise erklärt:

1) Jahresb. XXIX, 336.

$C^{26}H^{8}N^{2}O^{10} + 12HS = 2C^{12}H^{6}NO + 8\dot{H} + 12S.$
Binitrobenzophenon.

Flavin-Chlorammonium löst sich leicht in Wasser und krystallisirt in langen Blättern, löst sich weniger leicht in Alkohol, wird beim Erhitzen zersetzt mit Zurücklassung von Kohle und Bildung eines weissen Sublimats.

Flavinchlorammonium-Platinchlorid, *flav*AmCl + PtCl², ist das einzige Salz, welches analysirt wurde, und worin sie 31,4 Procent Platin fanden, während die Rechnung 31,43 Procent giebt.

Indem Chancel [1]) den Umstand hervorhebt, dass Harnstoff auf die Weise hinzugekommen angesehen werden könne, dass aus 2 Atomen kohlensaurem Ammoniumoxyd 4 At. Wasser ausgetreten wären = $2\dot{N}H^{4}\ddot{C} - 4\dot{H} = C^{2}H^{4}N^{2}O^{2} = C^{2}HNO^{2}Ak =$ *ur*Ak, glaubt er, dass das Flavin ein Anilin-Harnstoff sey, indem seine Bildung in einer damit vollkommen analogen Gestalt aufgestellt werden könne, nämlich = $2C^{12}H^{4},\dot{N}H^{4}\ddot{C} - 4\dot{H} = C^{26}H^{12}N^{2}O^{2} =$ *anilur*Ak.

Abgesehen von der Reaction des Flavins, durch welche wenigstens noch keine Abscheidung von Anilin dargelegt worden ist, würde sich diese Base, selbst wenn man das höhere Atomgewicht $C^{26}H^{12}N^{2}O^{2}$, anstatt $C^{13}H^{6}NO$, als das richtige dafür einräumen wollte, doch noch wesentlich von der Base unterscheiden, welche wir S. 311 kennen gelernt und Anilurammoniak genannt haben, weil, wenn diese letztere durch die Formel $C^{10}H^{4}C^{2}HNO^{2},NH^{5}$ = *anilur*Ak ausgedrückt wird, das Flavin der Formel

1) Revue scientif. XXXIV, 162.

$(C^{12}H^4)^2C^2HNO^2,NH^3$ = *anil*^{2}*urAk* entspricht, und also ein Bianilurammoniak seyn würde.

Crotonin.

Weppen[1]) behauptet, dass die Base, welche Brandes in dem Samen von Croton Tiglium gefunden zu haben angiebt, und welche derselbe *Crotonin* genannt hat, nicht existire, und dass die Krystalle, in welchen Brandes sie erhalten haben wollte, nur eine Talkerdeseife gewesen sey, welche alkalisch reagirt habe.

Neue von Wurtz und Hoffmann dargestellte Alcaloide.

Durch ein genaues Studium der alphacyansauren (cyansauren W.)[2]) und der betacyansauren (cyanursauren) Verbindungen von Aethyloxyd, Methyloxyd und anderen Aetherarten hat Wurtz[3]) mehrere neue Alkaloide entdeckt, welche alle eine solche Zusammensetzung haben, wie sie bereits in der organischen Natur dafür bekannt ist, d. h. sie sind Ammoniak, gepaart mit einem organischen Körper. In Bezug auf ihre Bildungsweise, nämlich durch Einwirkung von kaustischem Kali unter Zersetzung von Wasser nach folgenden Vorstellungen:

$$C^2NO + HO + 2\dot{K} + 2\dot{H} = 2\dot{K}\ddot{C}^2 + NH^3$$
Cyansäurehydrat

$$C^2NO,C^2H^5O + 2\dot{K} + 2\dot{H} = 2\dot{K}\ddot{C} + C^2H^5N$$
Cyansaures Methyloxyd — Methylamin

$$C^3NO,C^4H^5O + 2\dot{K} + 2\dot{H} = 2\dot{K}\ddot{C}^2 + C^4H^7N$$
Cyansaures Aethyloxyd. — Aethylamin.

nannte Wurtz dieselben im Anfange Methylamid, Aethylamid u. s. w., welche Namen er jedoch später

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 254.
2) Jahresb. XXIX, 471.
3) Compt. rend. XXVIII, 223, 323. XXIX, 169, 186, 203

in Methylamin, Aethylamin u. s. w. veränderte. Er scheint sie als Amide zu betrachten, indem er das Ammoniak selbst für ein Amid von Wasserstoff = H,NH^2 hält.

Bei der Berichterstattung von Wurtz's Entdeckungen hat Dumas [1]) diese Verbindungen als Ammoniakarten betrachtet, in welchen aber verschiedene Atome von C^2H^2, oder nC^2H^2, mit Ammoniak gepaart sind. Er bemerkt dabei, dass wenn die Elemente von 1 Atom $\dot{H}$ zu nC^2H^2, oder noch allgemeiner zu nC^mH^{m-b} hinzugelegt würden, verschiedene Aetherarten entständen, dass mit 2 Atomen $\dot{H}$ zu nC^mH^{m-b} Alkoholarten gebildet würden, dass wenn 2 Atome Sauerstoff zu nC^mH^{m-b} hinzugelegt würden, solche Verbindungen daraus hervorgingen, welche Aehnlichkeit mit Bittermandelöl, Zimmetöl, Aldehyd u. s. w. hätten, dass mit 4 Atomen Sauerstoff und nC^mH^{m-b} Säuren hervorgebracht würden, und dass, wenn sich NH^3 mit nC^mH^{m-b} vereinige, Körper von basischen Eigenschaften hervorgerufen würden. Indem er die Namen für die letzteren Verbindungen mit der Silbe *ak* endigt, stellt er folgende Körper als dahin gehörig auf:

Ammoniak	NH^3
Methyliak	$NH^3 + C^2H^2$
Aethyliak	$NH^3 + 2C^2H^2$
Butyriak	$NH^3 + 4C^2H^2$
Amyliak	$NH^3 + 5C^2H^2$
Nikotin	$NH^3 + C^{10}H^4$
Anilin	$NH^3 + C^{12}H^4$
Pikolin	$NH^3 + C^{12}H^4$

1) Compt. rend. XXIX, 203.

Toluidin	$NH^3 +$	$C^{14}H^6$
Coniin	$NH^3 +$	$C^{16}H^{12}$
Cumidin	$NH^3 +$	$C^{18}H^{10}$
Leukolin	$NH^3 +$	$C^{18}H^4$

Hoffmann [1]) hat eine andere Vorstellung davon zu geben gesucht, welche darin besteht, dass wenn Cyansäurehydrat = C^2HNO^2 oder $C^2NO + \dot{H}$ mit 1 Atom NH^3 die Bildung von Harnstoff veranlasst, und man nun betrachtet das:

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV, 29.

Cyansaure Methyloxyd = $C^2NO + C^2H^5O$ als eine Methylocyansäure = $C^2HNO^2(C^2H^2)$
Cyansaure Aethyloxyd = $C^2NO + C^4H^5O$ — — Aethylocyansäure = $C^2HNO^2(C^4H^4)$
Cyansaure Amyloxyd = $C^2NO + C^{10}H^{11}O$ — — Amylocyansäure = $C^2HNO^2(C^{10}H^{10})$
Cyansaure Phenyloxyd = $C^2NO + C^{12}H^5O$ — — Anilocyansäure = $C^2HNO^2(C^{12}H^4)$
so bildet das Ammoniak, NH^5, mit der

Methylocyansäure einen Methylo-Harnstoff = $C^2H^4N^2O^2(C^2H^4)$
Aethylocyansäure — Aethylo-Harnstoff = $C^2H^4N^2O^2(C^4H^4)$
Amylocyansäure — Amylo-Harnstoff = $C^2H^4N^2O^2(C^{10}H^{10})$
Anilocyansäure — Anilo-Harnstoff = $C^2H^4N^2O^2(C^{12}H^4)$
(Carbamid-Carbanilid).

Wenn 2 Atome Cyansäure-Hydrat mit 2 Atomen Wasser unter Abscheidung von 2 Atomen Kohlensäure den Harnstoff = $H^2N,CO + H^2N,CO$ bilden, welcher auch als ein Carbamid betrachtet werden kann, so bildet sich unter einerlei Umständen aus der:

Methylocyansäure ein Methylocarbamid $= H^2N,CO(C^2H^2)$
Aethylocyansäure — Aethylocarbamid $= H^2N,CO(C^4H^4)$
Amylocyansäure — Amylocarbamid $= H^2NCO(C^{10}H^{10})$
Anilocyansäure — Anilocarbamid $= H^2N,CO(C^{12}H^4)$,
(Carbanilid, Phenylocarbamid)

und endlich, wenn das Cyansäurehydrat unter dem Einflusse von Alkalien 2 Atome Wasser aufnimmt, so entsteht unter gleichen Verhältnissen aus der

Methylocyansäure ein Methylammoniak $= NH^3(C^2H^2)$, Methylamin
Aethylocyansäure — Aethylammoniak $= NH^3(C^4H^4)$, Aethylamin
Amylocyansäure — Amylammoniak $= NH^3(C^{20}H^{10})$, Amylamin
Anilocyansäure — Phenylammoniak $= NH^3(C^{12}H^4)$, Phenylamin (Anilin).

Da ich inzwischen während des Drucks dieses Jahresberichts Kenntniss von einem Auszuge [1]) über gewisse später von Hoffmann mitgetheilte Ansichten hierüber erhalten habe, so benutze ich diese Gelegenheit, eine kurze Darstellung derselben schon hier hinzuzufügen. Nachdem Hoffmann gefunden hatte, dass man durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Nitronilanin u. s. w. auf die Brom- und Jodverbindungen der Aetherradicale Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. 1, 2 und 3 Aequivalente Wasserstoff durch 1, 2 und 3 Atome der Aetherradicale substituiren kann, und dass, wenn die von ihm entdeckten Basen mit gewissen der früher bekannt gewordenen zusammengestellt werden, man sie sich als Amidbasen, Imidbasen und Nitrilbasen, (Stickstoffbasen) vorstellen kann, so denkt er sich nun das Ammoniak, in Gestalt von

1) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie u. s. w. von Liebig, Kopp etc. für 1849. S. 396. — Die ausführlichere Original-Abhandlung steht im Phil. Transact. of the Roy. Soc. of London for the year 1850.

$H.H.H.N$, als Grundtypus, und er theilt sie nun auf folgende Weise ein:

Amidbasen.	*Imidbasen.*	*Stickstoff*(Nitril)*basen.*
$H.H.C^{12}H^5H$	$H.C^4H^5.C^{12}H^5.N$	$C^4H^5.C^4H^5.C^{12}H^5.N$
Anilin.	Aethylamin.	Diäthylamin.
	$H.C^2H^3.C^{12}H^5.N$	$C^2H^3.C^4H^5.C^{12}H^5.N$
	Methylamin.	Methyläthylanilin.
	$H.C^{10}H^{11}.C^{12}H^5N$	$C^{10}H^{11}.C^{10}H^{11}.C^{12}H^5.N$
	Amylanilin.	Diamylanilin.
		$C^4H^5.C^{10}H^{11}.C^{12}H^5.N$
		Aethylamylanilin.
$H.H.C^{12}(H^4Cl).N$	$H.C^4H^5.C^{12}(H^4Cl).N$	$C^4H^5.C^4H^5.C^{12}(H^4Cl).N$
Chloranilin.	Aethylchloranilin.	Diäthylchloranilin.
$H.H.C^{12}(H^4Br).N$	$H.C^4H^5.C^{12}(H^4Br).N$	
Bromanilin.	Aethylbromanilin.	
$H.H.C^4H^5.N$	$H.C^4H^5.C^4H^5.N$	$C^4H^5.C^4H^5.C^4H^5.N$
Aethylamin.	Diäthylamin.	Triäthylamin.
*$H.H.C^2H^3.N$ [1])	*$H.C^2H^3.C^2H^3.N$	$C^2H^3.C^2H^3.C^2H^3.N$
Methylamin.	Dimethylamin.	Trimethylamin.
*$H.H.C^{10}H^{11}.N$		
Amylamin.		

Indem ich für mein Theil mit der, bereits schon vor mehreren Jahren von Berzelius aufgestellten Ansicht übereinstimme, nach welcher alle organischen Alcaloide als gepaarte Ammoniak-Verbindungen betrachtet werden, so kann ich die von Dumas angewandte Endigung *ak* nur billigen. Die Endigung *in* ist zwar bis jetzt diesen Basen beigelegt worden; aber da man die Namen so vieler eigenthümlicher,

1) Die mit Sternen bezeichneten Körper sind von mir hinzugefügt worden.

oft noch wenig erforschter und meistens indifferenter Körper, welche dem Thier- und Pflanzenreiche angehören, ebenfalls mit der Silbe *in* endigt, da man ferner im Allgemeinen darin überein gekommen zu seyn scheint, dass die Alkalinität der organischen Basen mit der des Ammoniaks im Zusammenhang steht, mag man dasselbe dann als das Amid von Wasserstoff betrachten oder nicht, und da es sich immer mehr als wichtig herausstellt, dass man sich, wenn gerade nicht gewaltsam, so doch allmälig und in dem Maasse, wie die Erforschungen specieller Fälle fortschreiten, gewisse kurze und bereits schon angenommene Endigungen verschafft und diese dann strenge festhält, um dadurch eine zweckmässige und von dem Bedürfnisse so sehr beanspruchte rationelle Nomenklatur für die Verbindungen höherer Ordnungen zu bilden, welche immer mehr entdeckt, erforscht und gebildet werden, und deren Prototype ursprünglich in der organischen Natur erkannt wurden, so scheint es mir, dass diese Endigung *ak*, wenn überhaupt einmal, jetzt eingeführt werden müsse, insbesondere da die Erfahrungen von Wurtz und Hoffmann uns eine fast völlige Gewissheit darbieten, dass von jetzt an eine ausserordentlich grosse Anzahl von ähnlichen Basen auf künstlichem Wege wird dargestellt werden können. Ferner: Sowohl Wurtz als auch Dumas und Hoffmann bedienen sich der Anfangs-Silben Methyl, Aethyl u. s. w., wahrscheinlich um damit die Körper zu bezeichnen, welche der Bereitung der davon abhängigen Basen zu Grunde liegen. Ich will dieses Princip für die Aufstellung der Benennungen allerdings durchaus nicht aus der Wissenschaft verweisen, welches sich ausserdem bisher in vielen Fällen von grossem Nutzen gezeigt

hat; aber ich glaube auch nicht, dass man so strenge daran festhalten müsse, dass man dadurch noch wesentlichere Zwecke der wissenschaftlichen Nomenklatur stört. Die Namen Methyl, Aethyl u. s. w. können nämlich nur in solchen Fällen vertheidigt werden, wo es bewiesen werden kann, dass die Verbindungen C^2H^5, C^4H^5 u. s. w. als solche in die mit diesen Anfangs-Silben bezeichneten Basen wirklich eintreten, was sich aber, — selbst wenn man die Frage nur von einer theoretischen Seite betrachtet — nur dann behaupten lässt, wenn man mit Hoffmann Amid-, Imid- und Stickstoffbasen annimmt. Dass aber diese Annahme fehlerhaft ist, erkennt man nicht bloss aus der unwahrscheinlichen Annahme, nach welcher das Ammoniak ein Wasserstoffamid seyn soll, und aus dem Umstande, dass man aus diesen Verbindungen noch nicht Methyl, Aethyl u. s. w., weder in isolirter Gestalt noch in Form der ihnen entsprechenden Aether- oder Alkoholarten, hat wiederherstellen können, sondern auch aus dem Hypothetischen darin, dass man in mehreren Fällen, wie z. B. bei Hoffmann's Aethylamin und Dimethylamin, nicht entscheiden kann, ob sie zu der Klasse der Amidbasen oder zu der der Imidbasen gehören, indem diese beiden Amine eine gleiche Zusammensetzung haben. Das letztere kann auch von Dumas' Butyriak und Hoffmanns Diäthylamin gesagt werden. Fügt man nun noch hinzu, dass eine solche Nomenklatur dasselbe bedeuten würde, als wenn man sich ganz und gar in die Arme der Substitutions-Theorie werfen wollte, die lange Zeit vergebens gesucht hat, sich als ein Gesetz geltend zu machen, welche aber schön seyn würde, wenn sie nur mit dem Anspruch hervorgetreten wäre, um als Vorstel-

lungslehre zu gelten, und dass Verbindungen mit basischen Eigenschaften, deren Zusammensetzung durch die Formeln $C^2H^3 . NH^5$ = meAk und $C^4H^5 . NH^4$ = aeAk u. s. w. ausgedrückt wird, wahrscheinlich in Zukunft entdeckt werden dürften, so müssen wir auch gegenwärtig keine Benennungsweise annehmen, welche ohne Widerrede in Zukunft grosse Unbequemlichkeit herbeiführen kann. Indem ich mir Elayl, entweder als solches oder in seinen polymerischen Modificationen, als in die hier in Rede stehenden Basen eintretend vorstelle, und indem ich mir dasselbe als nach verschiedenen Atomverhältnissen darin mit Ammoniak gepaart denke, so habe ich es gewagt, rationellere Namen und Formeln dafür vorzuschlagen. Wenn C^2H^2, sowohl in der Aussprache als auch in den Formeln mit *El* ausgedrückt wird, so sind sie:

Methylamin	$= C^2H^5N$	$= el$Ak	= Elammoniak
Aethylamin, Dimethylamin	$= C^4H^7N$	$= el^2$Ak	= Bielammoniak
Trimethylamin, Methyläthylamin	$= C^6H^9N$	$= el^3$Ak	= Trielammoniak
Diäthylamin, Butyramin	$= C^8H^{11}N$	$= el^4$Ak	= Quadrelammoniak
Amylamin, Methyldiäthylamin	$= C^{10}H^{13}N$	$= el^5$Ak	= Quientelammoniak
Triäthylamin, Methylamylamin	$= C^{12}H^{15}N$	$= el^6$Ak	= Sexelammoniak.

Gleichwie das Ammoniak sich mit Elayl oder mit den polymerischen Modificationen davon paaren kann, so paart es sich auch mit dem Anilammoniak (Anilin). Wendet man für diese Verbindungen dieselbe Nomenklatur an, und bezeichnet man $C^{12}H^4$ mit *anil*, so werden sie ausgemacht von:

Methylanilin = $C^{14}H^{9}N$ = *elanil*Ak = Elanilammoniak (Toluidin)

Aethylanilin = $C^{16}H^{11}N$ = *el²anil*Ak = Bielanilammoniak

Methyläthylanilin [1] = $C^{18}H^{13}N$ = *el³anil*Ak = Trielanilammoniak (Cumidin)

Diäthylanilin = $C^{20}H^{15}N$ = *el⁴anil*Ak = Quadrelanilammoniak

Amylanilin = $C^{22}H^{17}N$ = *el⁵anil*Ak = Quintelanilammoniak

Methylamylanilin [2] = $C^{24}H^{19}N$ = *el⁶anil*Ak = Sextelanilammoniak

Aethylamylanilin = $C^{26}H^{21}N$ = *el⁷anil*Ak = Septelanilammoniak

Diamylanilin = $C^{32}H^{27}N$ = *el¹⁰anil*Ak = Decelanilammoniak.

Im Toluidin und Cumidin erblicken wir hier Beispiele von Verbindungen, welche nicht allein dieselbe procentische Zusammensetzung, sondern auch dasselbe Atomgewicht haben, wie die auf künstlichem Wege durch Behandlung von Aetherarten hervorgebrachten. Aber damit ist jedoch keineswegs gesagt, dass sie identisch sind, sondern sie können nur als isomerische Verbindungen betrachtet werden. Hoffmann versichert auch, dass Toluidin in seinen Eigenschaften ganz verschieden sey von Elanilammoniak, weshalb es wohl möglich seyn dürfte, dass es einen eignen Kohlenwasserstoff = $C^{15}H^{6}$ als mit dem Ammoniak gepaart enthalte. — Ich muss hier hinzufügen, dass es keinesweges meine Meinung ist, dass der Kohlenwasserstoff in seinen Verbindungen stets in Gestalt von Elayl = $C^{2}H^{2}$ eingehe, sondern ich halte es für sehr wohl möglich, dass darin ein anderer damit polymerischer Kohlenwasserstoff =

1) Diese Verbindung kann nach Hoffmann's Theorie nicht als Trimethylanilin, sondern nur als Methyläthylanilin existiren.

2) Diese Verbindung kann nach Hoffmann's Theorie ebenfalls nicht als ein Triäthylanilin, sondern nur als Methylamylanilin existiren.

$C^{20}H^{20}$ enthalten seyn kann. Sollte inzwischen dieses Princip für die Nomenklatur und Beziehungsweise von anderen Chemikern gebilligt werden, so wird es immer leicht seyn, in den Benennungen die Veränderungen zu machen, welche in Zukunft weitere Aufklärungen veranlassen. Denn wenn wir vor allen anderen dahin gelangen, mit völliger Sicherheit angeben zu können, dass ein Kohlenwasserstoff C^2H^2, C^4H^4, C^6H^6 existirt, und anderseits zu erforschen vermögen, welcher von denselben in einer Base mit dem Ammoniak gepaart vorhanden ist, so wird es nur erforderlich, in den gepaarten Ammoniakarten die Benennungen Biel, Triel u. s. w. gegen andere zu vertauschen, wobei ich als Beispiel nur anführen will, dass wenn es bewiesen werden könnte, dass der Kohlenwasserstoff Paraffin sich in ungleichen Verhältnissen mit Ammoniak in der Art zu paaren im Stande wäre, dass das letztere seine basischen Eigenschaften beibehält, so werden die Namen der neuen Alkalien: Paraffammoniak, Biparaffammoniak u. s. w.

Elammoniak, Methylamin. *Elammoniak* oder *Methylamin* wird in Gestalt eines Gases erhalten, wenn man ein Gemisch von trocknem Chlorammonium und der doppelten Gewichtsmenge kaustischem Kalk erhitzt, und das Gas über Quecksilber aufsammelt, nachdem man es über kaustischem Kali getrocknet hat. Dieses Gas ist nicht beständig, sondern es condensirt sich bei 0° zu eieinem dünnflüssigen Liquidum, welches dem Ammoniak ähnlich riecht. Das specif. Gewicht des Gases wurde bei + 25° bestimmt und = 1,13 gefunden, während das berechnete = 1,075 ist. Ein Volum Wasser von + 12° nimmt 1040 Volumen von dem Gas auf, und bei + 25° nur 959 Volumen. Gleichwie Ammoniakgas wird auch dieses Gas von Kohle ab-

sorbirt. Es raucht und bildet Nebel, wenn es mit Chlorwasserstoffsäuregas in Berührung kommt. Es färbt geröthetes Lackmuspapier wieder blau, vereinigt sich mit seinem gleichen Volum Chlorwasserstoffsäuregas und mit seinem halben Volum Kohlensäuregas, verbrennt mit blassgelber Flamme und unterscheidet sich dadurch von Ammoniak. Zufolge eudiometrischer Analysen des Gases hat sich dasselbe als nach der Formel $C^2H^5N = C^2H^2,NH^3 = el$Ak zusammengesetzt herausgestellt. Beim Erhitzen mit Kalium bildet das Gas Cyankalium unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Eine Lösung von Elammoniak riecht eben so wie das Gas und besitzt einen brennenden kaustischen Geschmack. Die Lösung bildet mit Jod eine farblose Flüssigkeit, welche Jodelammonium enthält, während ein granatrothes Pulver abgeschiedeu wird, welches dem Jodstickstoff entspricht. Die Lösung fällt die Salze von Talkerde, Thonerde, Maugan, Eisen, Wismuth, Chrom, Uran, Zinn, Blei und Quecksilber. Zinksalze werden ebenfalls dadurch gefällt und der Niederschlag löst sich in einem grossen Uebermaass des Fällungsmittels wieder auf. Kupfersalze werden gefällt und der Niederschlag löst sich im überschüssigen Elammoniak mit himmelblauer Farbe wieder auf. Die Salze von Cadmium, Nickel und Kobalt werden gefällt, aber die Niederschläge im Uebermaass nicht wieder aufgelöst. Salpetersaures Silberoxyd wird gefällt und durch einen Ueberschuss von Elammoniak wieder aufgelöst, und überlässt man dann diese Lösung der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich ein schwarzer Körper daraus ab, welcher aber nicht, weder durch einen Schlag noch durch Erhitzen, explodirt. Auch Chlorsilber wird von Elammoniak aufgelöst.

Chlorelammonium wird erhalten, wenn man betacyansaures (cyanursaures) Methyloxyd mit einem Ueberschuss von Kali kocht, das dabei weggehende Gas in Wasser aufsammelt, diese Flüssigkeit dann mit Chlorwasserstoffsäure sättigt und verdunstet, wobei es dann in dünnen glänzenden Blättern anschiesst, welche Wurtz bei der Analyse zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden	Berechnet
C^2	17,4	17,7
H^6	8,7	8,8
Cl	52,2	52,5
N	21,7	21,5,

was der Formel C^2H^2,NH^4Cl = *el*AmCl entspricht. Es löst sich leicht in Alkohol.

Elammonium-Platinchlorid, *el*AmCl + $PtCl^2$, bildet goldgelbe Blätter, löst sich in warmem Wasser und wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^2	5,3	5,0
H^6	2,8	2,5
Cl^3	44,4	44,9
Pt	41,4	41,5
N	—	6,1.

Salpetersaures Elammoniumoxyd bildet durchsichtige Prismen, die sich in Alkohol auflösen.

Bielammoniak. Aethylamin. *Bielammoniak* oder *Aethylamin* wird nach Wurtz durch Destillation von Chlorbielammonium mit Kalk erhalten. Es bildet ein farbloses dünnflüssiges Liquidum, kocht bei + 18°, riecht ammoniakalisch, und ist sehr kaustisch. Es raucht in Berührung mit Chlorwasserstoffsäure, zischt wenn man es mit Chlorwasserstoffsäure übergiesst, und verbrennt mit blauer

Flamme. Es lässt sich mit Wasser nach allen Verhältnissen mischen, und diese Lösung verhält sich gegen Lösungen von Salzen eben so wie die des Elammoniaks, sie löst jedoch Kupferoxyd weniger leicht auf, als die des letzteren. Setzt man das Bielammoniak zu oxalsaurem Aethyloxyd, so entsteht eine Trübung, indem sich unter Bildung von Alkohol feine Krystalle absetzen, welche Oxbielamid = $el^2Ad\ddot{C}$ sind. Die Formel des Bielammoniaks = $C^4H^7N = (C^2H^2)^2NH^3$ hat Wurtz durch eine eudiometrische Analyse bestätigt.

Hoffmann hat gefunden, dass wasserhaltiges Ammoniak in der Kälte nur langsam auf Bromäthyl einwirkt, dass aber die Einwirkung weit heftiger ist, wenn man mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol anwendet. In dem letzteren Falle scheidet sich binnen 24 Stunden Bromammonium ab, während Brombiäthylammonium und freie Base in der Flüssigkeit gebildet enthalten sind. Erhitzt man concentrirtes Ammoniak mit einem Ueberschuss an Bromäthyl in einem 2 Fuss langen Rohr bis zum Schmelzen, so erhält man ebenfalls Brombielammonium, denn $NH^3 + C^4H^5Br = C^4H^8NBr = (C^2H^2)^2NH^4Br$, woraus dann nachher das Bielammoniak durch Destillation mit Kali erhalten werden kann.

Chlorbielammonium, el^2AmCl, wird nach Wurtz erhalten, wenn man alphacyansaures (cyansaures) oder auch betacyansaures (cyanursaures) Aethyloxyd mit Kali behandelt. Es löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol auf und krystallisirt daraus in Nadeln. Es schmilzt unter + 100° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei der Analyse fand es Wurtz zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^4	28,9	29,4	29,4
H^8	9,9	9,9	9,8
Cl	43,7	—	43,6
N	17,5	—	17,2.

Bielammonium - Platinchlorid, el^2AmCl + $PtCl^2$, bildet goldgelbe Blätter, die sich in Wasser auflösen und von Wurtz bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^4	9,5	9,5
H^8	3,2	3,2
Cl^3	42,0	42,4
N	—	5,7
Pt	39,0	39,2

Quadrelammoniak, Diäthylamin.

Behandelt man das Bielammoniak mit einem Ueberschuss von Bromäthyl auf dieselbe Weise, wie bei der Bereitung von Bielammoniak angeführt worden ist, so erhält man nach Hoffmann in einigen Stunden Bromquadrelammonium (bromwasserstoffsaures Diäthylamin Hoffm.) welches sich aus der gelben Lösung in Nadeln absetzt. Bei der Destillation dieses Salzes mit Kali geht Quadrelammoniak über, welches eine flüchtige, brennbare, sehr alkalische und in Wasser sehr leicht lösliche Flüssigkeit ist[1]. Zufolge der Analyse des in orangerothen Körnern krystallisirten Platindoppelsalzes hat Hoffmann die Base der Formel $C^8H^{11}N$ = el^4Ak entsprechend zusammengesetzt gefunhen.

Quintelammoniak, Amylamin, Valeramin.

Quintelammonik (Amylamin oder, wie Wurtz es nennt, *Valeramin)* bildet sich nach Wurtz zugleich

---

1) Gerhardt nennt diese Base Butyramin und glaubt, dass Andersons Petinin dieselbe Base sey.

mit kohlensaurem Kali, wenn man cyansaures Amyloxyd im Sieden mit Kali zersetzt. Diese Base destillirt dann zugleich mit Wasser über. Wird dieses Destillat mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Kalk zersetzt, so scheidet sich das Quintelammoniak ab. Es ist ein flüssiges Liquidum, schmeckt scharf bitter, riecht ammoniakalisch, löst sich in Wasser und diese Lösung fällt Kupfersalze und löst den Niederschlag im zugesetzten Ueberschuss mit blauer Farbe wieder auf. Die Base löst auch Chlorsilber auf.

Chlorquintelammonium, el^5AmCl, krystallisirt in weissen, fettig anzufühlenden Blättern. Dieses Salz ist nicht zerfliesslich, löst sich aber in Wasser und in Alkohol, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{10}	48,2	48,5
H^{14}	11,4	11,3
Cl	28,3	28,7
N	—	11,5.

Quintelammonium-Platinchlorid, $el^5AmCl + PtCl^2$, ist ziemlich löslich in Wasser und schiesst daraus in goldgelben Blättern an. In Spiritus ist es weniger auflöslich. Bei der Analyse fand es Wurtz zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
Pt	32,6	32,9
Cl^3	36,0	36,5
C^{10}	20,4	20,5
H^{14}	—	5,3
N	4,8	4,8

Sexelammoniak, Triäthylamin.

Kocht man eine concentrirte Lösung von Quadrelammoniak mit Bromäthyl, so schiessen aus der Flüssigkeit beim Erkalten lange Krystallnadeln an, welche

Bromsexelammonium (Bromwasserstoffsaures Triäthylamin Hoffm.) sind, und woraus die Base dann durch Destillation mit Kali abgeschieden werden kann. Dieses Sexelammoniak ist ein farbloses dünnflüssiges, alkalisches, sehr flüchtiges und brennbares Liquidum, welches sich nicht so leicht, wie die vorhergehenden Basen in Wasser auflöst. Bei der Analyse des in grossen, regelmässigen, orangerothen, rhombischen Krystallen angeschossenen Platindoppelsalzes davon bekam Hoffmann Resultate, welche der Formel $C^{12}H^{15}N = (C^2H^2)^6NH^3 = el^6Ak$ entsprechen.

Durch Behandlung des Sexelammoniaks mit Bromäthyl bilden sich nach Hoffmann weisse durchsichtige Körner, aber derselbe hat diese nicht weiter untersucht. Hoffmann hält es nicht für unwahrscheinlich, dass sich Phosphorwasserstoff und Arsenikwasserstoff gegen die Verbindungen von Chlor, Jod und Brom mit Aether-Radicalen ähnlich wie Ammoniak verhalten dürften, und er vermuthet, dass Thenard's [1]) Phosphor-haltiges Alkaloid $= C^6H^9P$ nichts anderes als eine hiermit verwandte Verbindung sey, welche nach der hier angewandten Bezeichnungsweise $= (CH)^6PH^3$ seyn würde.

Elanilammoniak, Methylanilin.

Erhitzt man Anilin mit Bromäthyl im Ueberschuss, so erhält man nach Hoffmann eine krystallinische Masse, welche *Brommelanilammonium* ist, und wendet man Jodmethyl anstatt Brommethyl an, so erhitzt sich das Gemisch so heftig, dass es ins Sieden kommt. Zersetzt man dann die gebildete Brom- oder Jodverbindung mit Kali und rectificirt man darauf die abgeschiedene Base über Kalihydrat, so erhält man *Elanilammoniak* (Methylanilin Hoffm.). Diese Base

1) Jahresb. XXVIII, 313.

ist eine durchsichtige, bei + 192° siedende Flüssigkeit, die durch Chlorkalk blau gefärbt wird, wiewohl schwächer als Anilin. Sie besitzt einen eigenthümlichen, von Anilin verschiedenen Geruch, und ist in Folge der Bestimmung des Gehalts an Platin in dem Platindoppelsalz derselben von Hoffmann so zusammengesetzt, dass sie der Formel $C^{14}H^9N = C^2H^2, C^{12}H^4, NH^3$ = *elanil*Ak entspricht.

Erwärmt man das Anilin mit einem Ueberschuss von Bromäthyl, so bekommt man platte, vierseitige Tafeln von *Brombielammonium*, und wendet man Anilin im Ueberschuss an, so bleibt *Bielanilammoniak* in der Lösung zurück, während Bromanilammonium in prismatischen Krystallen anschiesst. Aus der Bromverbindung wird das Bielanilammoniak durch Kali abgeschieden und durch Rectification über Kalihydrat gereinigt. Diese Base, welche Hoffmann Aethylanilin nennt, bildet eine farblose Flüssigkeit, welche stark das Licht bricht, und welche sich durch den Zutritt der Luft und des Lichts bald braun färbt. Sie riecht ähnlich wie Anilin, kocht bei + 204°, hat bei + 18° ein specifisches Gewicht von 0,954, färbt sich durch Chlorkalk nicht violett, wie dieses mit Anilin der Fall ist, aber ihre sauren Lösungen färben Tannenspäne gelb. Sie entzündet sich, wenn man sie mit trockner Chromsäure vermischt. Ihre Formel ist $C^{16}H^{11}N = (C^2H^2)^2C^{12}H^4, NH^3$ = *el*²*anil*Ak. Ihre Salze sind leicht löslich und aus Wasser schwieriger krystallisirt zu erhalten als aus Alkohol.

Bielanilammoniak, Aethylanilin.

Bielanilammonium, *el*²*anil*AmCl, krystallisirt in regelmässigen Tafeln, die sich bei gelinder Erwärmung zu glänzenden Nadeln sublimiren, während sie durch rasches Erhitzen in Anilin und Bromäthyl zersetzt werden.

Bielanilammonium-Platinchlorid, el^2anilAmCl + $PtCl^2$, löst sich leichter als das Anilammonium-Platinsalz, und krystallisirt in langen gelben Nadeln.

Gold- und Quecksilberchlorid geben mit der Base gelbe, ölähnliche Niederschläge, die sich leicht zersetzen.

Brom bildet mit der Base zwei krystallinische Verbindungen, von denen die eine basische Eigenschaften besitzt, während die andere indifferent ist.

Cyanbielanilammoniak, Cyanäthylanilin.

Leitet man Cyangas in die Lösung der Base in Alkohol, so setzen sich nachher kurze, gelbe Prismen daraus ab, welche Hoffmann so zusammengesetzt betrachtet, dass sie durch die Formel $Cy(C^2H^2)^2, C^{12}H^4, NH^3$ = *cy,el²anil*Ak ausgedrückt werden können, d. h. dass sie ein *Cyanbielammoniak* sind, was er aber Cyanäthylanilin nennt.

Chlorcyan wird von Bielanilammoniak mit Entwickelung von Wärme aufgenommen, während ein harzähnliches Gemisch von einem neutralen Oel und der Chlorverbindung einer flüchtigen ölähnlichen Verbindung gebildet wird.

Mit Chlorkohlenoxyd bildet das Bielanilammoniak eine flüssige Verbindung, welche aber noch nicht genauer untersucht worden ist.

Trielanilammoniak, Methyläthylanilin.

Erwärmt man ein Gemenge von Jodmethyl und Bielanilammoniak eine längere Zeit bei + 100°, so bekommt man eine krystallinische Verbindung, die eine eigenthümliche Base enthält, das *Trielanilammoniak*, welche aber Hoffmann Methyläthylanilin nennt. Diese Base reagirt nicht auf Chlorkalk. Ihre Salze sind so leichtlöslich, dass sie kaum krystallisirt erhalten werden können; selbst das Platindoppelsalz bildet ein gelbes Oel. Hoffmann nimmt die darin

vorhandene Base als nach der Formel $C^{18}H^{13}N$ = = $(C^2H^2)^2,C^{12}H^4,NH^3$ *el²anil*Ak zusammengesetzt an.

Quadrelanil-ammoniak, Diäthylanilin.

Behandelt man das Bielanilammoniak längere Zeit in der Wärme mit einem Ueberschuss von Bromäthyl, so setzen sich nach Hoffmann vierseitige Tafeln daraus ab, welche *Bromquadrelanilammonium* (bromwasserstoffsaures Diäthylanilin Hoffm.) sind. Wird die Base daraus eben so abgeschieden, wie die vorhergehenden, so erhält man das *Quadrelanilammoniak* in Gestalt einer Flüssigheit, welche bei + 213°,5 kocht, und bei + 18° ein specifisches Gewicht von 0,939 hat. Sie verändert sich nicht in der Luft, und verhält sich gegen Chlorkalk und Tannenspäne eben so, wie das Bielanilammoniak. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{20}H^{15}N = (C^2H^2)^4,C^{12}H^4,NH^3$ = *el⁴anil*Ak.

Bromquadrelanilammonium, *el⁴anil*AmBr, sublimirt sich beim gelinden Erwärmen unverändert, aber beim raschen Erhitzen zersetzt es sich in Bromäthyl und in Bielanilammoniak.

Das *Platindoppelsalz* ist nicht so leicht löslich, wie das entsprechende Bielanilammonium-Doppelsalz. Hoffmann giebt an, dass sich das Quadrelanilammoniak durch Einwirkung von Bromäthyl nicht weiter verändere.

Quintelanilammoniak, Amylanilin.

Erhitzt man Anilin mit einem Ueberschuss von Bromamyl, so bekommt man *Bromquintelanilammonium* (bromwasserstoffsaures Amylanilin Hoffm.). Die aus diesem Salz abgeschiedene Base, das *Quintelanilammoniak* ist eine farblose und bei gewöhnlicher Lufttemperatur angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei + 258° kocht. Die Salze, welche von dieser Base heim Behandeln mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Oxalsäure gebildet werden, sind ziem-

lich schwer löslich, und fühlen sich fettig an. In warmem Wasser schmelzen sie zu einem Oel. Das Platindoppelsalz ist gelb und salbenartig. Die Zusammensetzung der Base selbst ist = $C^{22}H^{17}N$ = *el*^{5}*anil*Ak.

Septelanilammoniak, Amyläthylanilin.

Durch Einwirkung von Quintelanilammoniak auf Bromäthyl oder durch die Einwirkung von Bromamyl auf Bielanilammoniak wird ein Salz gebildet, dessen Base das *Septelanilammoniak* (Amyläthylanilin Hoffm.) ist. Sie bildet eine farblose, öläbnliche Flüssigkeit, welche bei + 262° kocht. Die Salze, welche durch Behandlung der Base mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure gebildet werden, krystallisiren leicht, und das Platindoppelsalz bildet eine orangegelbe, krystallinische Masse. Bromseptelanilammonium wird beim Erhitzen zersetzt in Bielanilammoniak und Bromamyl. Die Zusammensetzungsformel der Base ist = $C^{26}H^{21}N$ = *el*^{7}*anil*Ak.

Decelanilammoniak, Diamylanilin.

Behandelt man das Quintelanilammoniak eine längere Zeit in der Wärme mit Bromamyl, und scheidet man aus der dabei gebildeten Verbindung die Base ab, so ist diese das *Decelanilammoniak* (Diamylanilin Hoffm.). Sie bildet eine Flüssigkeit, welche bei + 275° — 280° kocht. Ihre Salze sind schwer löslich und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{32}H^{27}N$ = *el*^{10}*anil*Ak.

Bielchloranil-Ammoniak. Aethylchloranilin.

Löst man Chloranilin = $C^{12}H^{6}ClN$ = *anil*$_{Cl}$Ak in Bromaethyl auf, so bildet sich ein Salz, aus welchem eine Base abgeschieden werden kann, welche das *Bielchloranilammoniak* (Aethylchloranilin Hoffm.) ist = $C^{16}H^{10}ClN$ = *el*^{2}*anil*$_{Cl}$Ak. Sie bildet ein gelbes Oel. Erhitzt man sie 2 Tage lang bis zu + 100° mit Bromäthyl, so kann man dadurch eine neue Base darstellen, das *Quadrelchloranilammoniak* (Diä-

thylchloranilin Hoffm.), welches nach der Formel $e l^{4} anil_{Cl}$Ak zusammengesetzt ist. Diese beiden Basen erstarren nicht in der Kälte, riechen nach Anis und bilden leichtlösliche Salze.

Das Bromanilin soll sich gegen Bromäthyl in ähnlicher Art verhalten.

Bielnitronilaninammoniak, Aethylnitranilin.

Wird Nitronilamin (Nitranilin) mit Bromaethyl behandelt, so erfolgt die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur, wiewohl vollständiger in der Siedhitze, und dabei bildet sich dann Bromnitronilaninammonium, welches sich in grossen blassgelben Krystallen abscheidet. Zersetzt man dieses durch Alkalien, so erhält man eine Base, welche das *Bielnitronilaninammoniak* (Aethylnitranilin Hoffm.) ist. Sie bildet ein braunes Oel, was aber nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, und ist nach der Formel $C^{16}H^{10}N^{2}O^{4}$ = $e l^{2} nini$Ak zusammengesetzt. Sie löst sich leicht in Aether und Alkohol, aber schwieriger in siedendem Wasser, woraus sie beim Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen wieder anschiesst. Ihre Salze lösen sich eben so leicht auf, wie die entsprechenden Nitranilaninsalze.

Darstellung der Basen durch Destillation, Fäulniss, Kochen mit Alkalien u. s. w.

Stenhouse [1]) hat einige Verhältnisse vorgelegt um damit zu zeigen, dass die durch Kunst dargestellten Basen von stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Pflanzen herrühren. Gleichwie die stickstoffhaltigen Körper in der Steinkohle von der Vegetation herstammen müssen, welche in der Vorzeit die Quelle für diese Kohle war, und gleichwie diese stickstoffhaltigen Körper zur Bildung der organischen Basen die Veranlassung waren, welche nach der Destillation der Steinkohle in dem Steinkohlentheer enthal-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 198. LXXII, 86.

ten sind, eben so, stellt sich Stenhouse vor, müssen auch bei der Destillation anderer stickstoffhaltiger Pflanzenstoffe organische Basen gebildet werden. Zu diesem Endzweck unterwarf er die Samen von Phaseolus communis der trocknen Destillation in einem 3 Fuss hohen und 8 Zoll im Durchmesser haltenden Cylinder von Gusseisen. Die durch einen Kühlapparat condensirten Destillations-Producte waren sehr alkalisch, weshalb sie mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wurden, welche den Theer abschied. Die Flüssigkeit wurde dann erhitzt, um Aceton, Holzalkohol u. s. w. auszutreiben, und hierauf mit Thierkohle entfärbt. Wurde sie nun mit Soda oder Kalk destillirt, so gingen Ammoniak und flüchtige Basen über, welche letzteren zum Theil in der ammoniakalischen Flüssigkeit aufgelöst waren und zum Theil sich als eine Oelschicht oben auf derselben ansammelten. Die Oelschicht wurde mittelst einer Pipette abgenommen, in Salzsäure gelöst, die Lösung von ungelöstem neutralen Oel befreit, und mit kohlensaurem Natron destillirt. Das dabei übergehende Oel wurde mehrere Male auf dieselbe Weise behandelt, und zuletzt mit starker Kalilauge und Kalihydrat von Ammoniak und Wasser befreit. Das auf diese Weise dargestellte ölartige alkalische Product wurde nun der Destillation unterworfen, wobei es sich als ein Gemisch von mehreren Körpern herausstellte, deren Siedepunkte zwischen + 108° und + 220 lagen, und welche dadurch von einander getrennt werden konnten, dass die bei verschiedenen Siedepunkten übergegangenen und für sich aufgesammelten Portionen wiederholten fractionirten Rectificationen unterworfen wurden. Die verschiedenen gereinigten Basen sind alle farblose Oele, welche stark das Licht

brechen, leichter als Wasser sind, und einen eigenthümlichen, stinkenden, aromatischen Geruch besitzen. Die in niedrigerer Temperatur überdestillirten Basen lösen sich leicht in Wasser und leichter, wie die, welche in höheren Temperaturen destilliren. Sie reagiren alle stark auf Curcumapapier, so wie auch auf geröthetes Lackmuspapier. Sie bilden mit Säure krystallisirbare Verbindungen, und mit den Chloriden von Platin, Gold und Quecksilber krystallinische Doppelsalze. Sie fällen die Salze von Eisen und von Kupferoxyd und lösen das ausgefällte Kupferoxyd im Uebermass wieder auf. Durch Salpetersäure und Chlorkalk werden sie in Harze verwandelt. Anilin konnte darunter nicht entdeckt werden. Die Base, welche zwischen + 150 bis + 160° überdestillirte, wurde nach der Reinigung zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{10}	74,60	74,78	74,98
H^6	8,18	7,77	7,49
N (Verlust)	—	—	17,53

welches Resultat der Formel $C^{10}H^6N = C^{10}H^5, NH^5$ entspricht. Die Lösung desselben in Chlorwasserstoffsäure krystallisirt beim Verdunsten in Prismen, gleichwie auch die Salze desselben von Schwefelsäure und Salpetersäure. Das Platindoppelsalz krystallisirt in kleinen, gelben, vierseitigen Prismen aus seiner Lösung in Wasser. Bei 2 Analysen wurden darin 34,72 und 34,60 Procent Platin gefunden, was mit der Formel $C^{10}H^5AmCl + PtCl^2$ übereinstimmt, indem diese 34,50 Procent Platin voraussetzt. — Diese Base löst sich in 6 bis 7 Theilen Wasser, verändert sich nicht in einem verschlossenen dunklen Gefässe, und verbrennt mit russender Flamme.

Aus den Bestimmungen der Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff in den Basen, deren Siedepunkte b) zwischen + 160 — 165°, c) 165 — 170 und d) 200 — 210° lagen, und welche folgende Resultate gaben:

	b	c	d
Kohlenstoff	74,08	75,42	75,63
Wasserstoff	8,06	8,52	8,73

ersieht man, dass sie in Betreff ihrer Zusammensetzung nicht sehr von einander abweichen.

Stenhouse giebt an, dass man für die Bereitung der Basen die gepressten Oelkuchen der Bohnen anwenden könne, wiewohl man dann aber keine so grosse Ausbeute erhalte, was er daraus erklärt, dass in einem solchen Falle eine höhere Temperatur erforderlich werde, wodurch wieder ein Theil der Basen in Ammoniak und in andere Producte zersetzt würde. Durch Destillation von Weizen, Torf und Pteris aquilina als ganze Pflanze hat Stenhouse ebenfalls flüchtige Basen erhalten, aber dagegen nicht durch Destillation von Holz, welchen letzteren Umstand er in so fern von geologischer Bedeutung betrachtet, als man daraus den Schluss würde ziehen können, dass die Steinkohlenlager nicht auf Kosten von vorweltlichen Wäldern, sondern vielmehr aus versenkten Torfmooren gebildet worden seyen.

Ausserdem hat Stenhouse gefunden, dass organische Basen auch gebildet werden, wenn man Bohnen, Fleisch und Lycopodium mit einer starken alkalischen Lauge, so wie auch wenn man die Bohnen mit Schwefelsäure kocht. Bei der Destillation von Guano mit Kalk bekam Stenhouse ebenfalls flüchtige Basen. Durch Versuche mit Fleisch hat er ferner gefunden, dass sich organische Basen auch bei der Fäulniss bilden.

Mit Ausnahme der vorhin angeführten hat Stenhouse noch keine quantitative Bestimmungen mit den Basen angestellt, welche unter allen diesen verschiedenen Umständen gebildet werden; inzwischen glaubt er bemerkt zu haben, dass verschiedene rohe Materialien auch sehr verschiedene Basen liefern.

Reactions-Verhältnisse der Alkaloide.

Riegel [1]) hat eine grosse Anzahl von Reactions-Versuchen mit verschiedenen Alkaloiden angestellt, nämlich mit Strychnin, Santonin, Brucin, Chinin, Chinidin, Morphin, Narkotin, Thebain, Narcein, Porphyroxin, Sanguinarin, Veratrin, Aconitin, Atropin, Digitalin und Berberin, woraus sich jedoch nur schwierig ein Auszug machen lässt.

Indifferente Stoffe.

Zucker, Ausziehung desselben.

Melsens [2]) hat eine ausführliche Abhandlung über die Methode herausgegeben, um Zucker aus Zuckerrohr und aus Rüben darzustellen. Dabei hat er zu zeigen gesucht, dass bei dieser Operation schwefligsaure Kalkerde mit Vortheil angewandt werden kann, um alle Gährungsstoffe zu zerstören und zu entfernen, ohne bemerkbar auf den in der Lösung vorhandenen Rohrzucker einzuwirken, so fern nur das Kochen der Zuckerabkochung mit dem Kalksalz kürzere Zeit und die Verdunstung nachher in einer niedrigeren Temperatur geschieht. Bei Operationen im Grossen soll ausserdem mit Anwendung dieser Reinigungsmethode eine weit grössere Ausbeute an Zucker erhalten werden, als dieses nach anderen Methoden der Fall ist. In rein wissenschaftlicher Beziehung habe ich keinen Nutzen in Melsens' Abhandlung finden können.

Sthamer [3]) hat gezeigt, dass der Saft, welcher

1) Archiv der Pharm. LVIII, 274.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 278.
3) Archiv der Pharm. LIX, 151.

aus den Blumen von Rhododendron ponticum hervorsickert, Rohrzucker enthält.

Zuckerprobe. Die von Barreswill[1]) angegebene Methode, um den Gehalt an Zucker in einer Lösung quantitativ zu bestimmen, ist von Schwartz[2]) und Fehling[3]) genauer bearbeitet worden. Da Fehling gezeigt hat, dass die von Schwartz angegebenen Proportionen zwischen den Bestandtheilen des Reactionsmittels dadurch Fehler bei solchen Bestimmungen veranlassen können, dass sich Kupferoxydul sowohl im Sonnenlichte wie im Tageslichte daraus absetzt, besonders während des Kochens, so will ich hier nur Fehling's Verfahren anführen. Durch vorläufige Versuche überzeugte sich Fehling, dass die Gegenwart von Pektin, Gerbstoff und Schleim keinen bemerkbaren Einfluss auf die quantitative Bestimmung des Zuckergehalts nach seiner Methode ausübt. Ein mit Bleiessig ausgefällter Traubensaft gab denselben Gehalt an Zucker, wie vor dieser Fällung, wogegen ein damit ausgefällter Saft von Aepfeln einen geringeren Gehalt an Zucker herausstellte, wie vor dieser Fällung mit Bleiessig. Die mitgetheilte Methode besteht nur darin, dass man 40 Grammen krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd in 160 Grammen Wasser auflöst, die Flüssigkeit mit einer Lösung von 160 Grammen neutralem weinsauren Kali in wenig Wasser vermischt, dann 600 bis 700 Grammen kaustischer Natronlauge von 1,12 specifischem Gewicht hinzusetzt, und die ganze Mischung mit so vielem Wasser verdünnt, dass ihr ganzes Volum 1154,4 Cubic

---

1) Jahresb. XXVI, 599.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 54.
3) Das. LXXII, 406.

Centimeter bei + 15° umfasst. Durch Versuche fand Fehling, dass 1 Atom Traubenzucker = $C^{12}H^{12}O^{12}$ gerade 10 Atome Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, so dass also 1 Liter von der angeführten Probeflüssigkeit 5 Grammen Traubenzucker zur Reduction des Kupferoxyds-Gehalts erfordert, und 10 Cubic Centimeter von der Kupferlösung entsprechen 0,05 Grammen Traubenzucker. Wenn nun eine Zuckerprobe vorgenommen werden soll, so verdünnt man die Zuckerflüssigkeit mit so vielem Wasser, dass sie niemals mehr als höchstens 1 Procent Zucker enthält. Anderseits verdünnt man 10 Cub. Centimeter von der Kupferlösung mit 4 Cub. Centimeter Wasser, erhitzt zum Kochen und setzt so lange von der Zuckerlösung hinzu, als noch Kupfer reducirt wird. Je näher man dem Punkt kommt, bei welchem alles Kupfer reducirt ist, desto reichlicher und desto röther ist der Niederschlag, und desto rascher setzt er sich ab. Enthält das Filtrat noch Zucker, so besitzt es eine gelbliche Farbe.

Soll auf diese Weise Rohrzucker quantitativ bestimmt werden, so muss er vorher durch Kochen mit Schwefelsäure oder Weinsäure in Traubenzucker verwandelt werden, und das dazu nöthige Kochen muss so lange fortgesetzt werden, bis die Verwandlung vollständig stattgefunden hat, was immer mehrere Stunden lang dauern kann. Dasselbe muss geschehen, wenn man Stärke auf dieselbe Weise bestimmen will, 100 Theile Traubenzucker = $C^{12}H^{12}O^{12}$ entsprechen 95 Theilen Rohrzucker = $C^{12}H^{11}O^{11}$ und 90 Theilen Stärke = $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Dubrunfaut[1]) hat seine Untersuchungen über

1) Compt. rend. XXIX, 51.

die Zuckerarten fortgesetzt, worüber schon eine kurze Mittheilung in einem vorhergehenden Jahresberichte [1]) enthalten ist. Er giebt an, die Ueberzeugung gewonnen zu haben, dass mehrere von den bis jetzt für einfache chemische Verbindungen angesehenen Zuckerarten nicht dieser Annahme entsprechen, sondern dass sie aus zwei Zuckerarten zusammengesetzt seyen, welche ein entgegengesetztes Verhalten gegen polarisirtes Licht zeigen. Für diese Behauptung hat er zwar noch nicht die genaueren Einzelheiten seiner Versuche vorgelegt, aber als Resultate davon führt er an: dass der durch schwache Säuren oder durch Hefe verwandelte Rohrzucker zwei Zuckerarten enthalte, von denen die eine die gewöhnliche krystallisirte Glucose (Traubenzucker) sey, deren Zusammensetzung nach dem Trocknen = $C^{12}H^{12}O^{12}$ ist, während die andere nicht krystallisire, aber doch nach dem Trocknen bei + 110° dieselbe Zusammensetzung habe, und bei der Gährung auch dieselbe Quantität Kohlensäure entwickele und dieselbe Quantität Alkohol bilde, wie die Glucose. Bei derselben Temperatur und unter im Uebrigen gleichen Umständen dreht dieser Zucker die Polarisationsebene 4 Mal so stark nach Links wie der verwandte Zucker; er giebt mit Kalk eine wenig lösliche und in mikroscopischen, prismatischen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche 6 Atome Kalk auf 1 Atom Zucker enthält, und diese Verbindung verändert sich durch Wasser, besonders unter dem Einflusse der Luft und der Wärme, während der Zucker verwandelt wird. Diese flüssige Zuckerart ist identisch mit dem Zucker, welchen Bouchardat [2]) aus Inulin, aber nicht rein dargestellt hat.

1) Jahresbericht XXVIII, 327.

2) Das. XXVIII, 324.

Frischer Honig enthält, besonders in seinen flüssigen Theile veränderliche Quantitäten von Rohrzucker, aber dieser Zucker verschwindet allmälig, veranlasst durch einen in dem Honig vorhandenen natürlichen Hefestoff. Der Geruch des Honigs rührt von gewissen Körpern her, welche während seiner Alkohol-Gährung gebildet werden. Im Gegensatz zu dem, was bei gewöhnlicher Gährung mit gewöhnlicher Brauerhefe stattfindet, so wird der aufgelöste Theil des Zuckers erst durch diese Gährungsoperation zersetzt. Ausser Rohrzucker und Fruchtzucker enthält der Honig Glucose oder einem anderen Zucker, welcher die Polarisations-Ebene des Lichts nach Rechts dreht, und diese Zuckerart ist immer in dem Theil enthalten, welchen man der Alkohol-Gährung bis zu einem solchen Grade unterworfen hat, dass die Rotation bedeutend nach Rechts übergegangen ist. — Die Glucose-Concretionen, welche in Trauben vorkommen, und welche bei der circulären Polarisation die Ebene nach Rechts drehen, rühren nicht, wie man geglaubt hat, davon her, dass der Traubenzucker eine Umsetzung erlitten habe, dessen ihm eigenthümliche Rotation nach Rechts stattfindet, sondern sie sind dadurch gebildet worden, dass der unkrystallisirbare Zucker durch eine langsame Gährung verschwunden ist, hervorgerufen durch die Einwirkung und den Einfluss gewisser Insekten.

Soubeiran [1]) hat sich ebenfalls mit der Untersuchung des Honigs beschäftigt, und er theilt als Resultate derselben mit, dass der Honig 3 Zuckerarten enthalte, nämlich 1) Glucose, 2) einen Zucker, der die Polarisations-Ebene nach Rechts dreht, und wel- Honig.

1) Compt. rend. XXVIII, 774.

cher durch Säuren umgewandelt werden kann, und 3) einen Zucker, welcher diese Ebene doppelt so stark nach Links dreht, wie der andere nach Rechts. Der flüssige Theil des Honigs geht mit der Zeit nicht in einen krystallisirten über, und er ist in vieler Hinsicht dem durch Säuren verwandelten Rohrzucker ähnlich, wovon er sich jedoch nicht allein dadurch unterscheidet, dass er unfähig ist zu krystallisiren, sondern auch durch sein fast doppelt so grosses Rotationsvermögen.

Mannazucker, neue Art davon.

Anderson[1]) hat Nachrichten über eine neue Mannazuckerart mitgetheilt, welche bei einer gewissen Vegetationsperiode von den Blättern der im glücklichen Australien wachsenden Eucalyptus dumosa abgesondert wird. Die hier in Rede stehende Zuckerart, welche aus ihrer Lösung in Alkohol beim Verdunsten nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, scheint dieselbe zu seyn, wie der unkrystallisirbare Zucker, welcher in gewissen Früchten enthalten ist. Mit Hefe geht er bald in Weingährung über. So wie dieser Zucker im Handel vorkommt, enthält er 49,06 Procent Zucker (ein wenig Harz mit inbegriffen), 13,80 Procent Inulin, 12,04 Procent Cellulose, 15,01 Procent Wasser, 5,77 Procent Gummi und 4,29 Procent Stärke, und beim Verbrennen gab er 1,13 Procent Asche.

Schiesswolle u. s. w.

Maurey[2]) theilt mit, dass wenn nach den Preisen in Frankreich die Kosten für 1 Kilogramm Schiesswolle 7 Franken betragen, 1 Kilogramm gewöhnliches Sprengpulver für Gebirge nur 1,17 und 1 Kilogramm von ausgezeichnet feinem Gewehrpulver

1) Journ. für pract. Chemie XLVII, 449.
2) Compt. rend. XXVIII, 343.

2,39 Franken kostet. Da nun 3 Grammen Schiesswolle einer Kugel dieselbe Schnelligkeit geben, wie 5 Grammen feines Gewehrpulver, und da es sich beim Sprengen harter Gebirge gezeigt hat, dass die erstere 5 Mal so wirksam ist als Gebirgspulver, aber nur doppelt so wirksam, wenn es sich um das Sprengen loserer Gebirge, z. B. Kalksteine, handelt, so kann man leicht berechnen, dass bei der Anwendung von Schiesswolle kein öconomischer Gewinn erreicht wird. Maurey hat auch die Beobachtung gemacht, dass die Schiesswolle eine Selbstzerstörung erfährt, welche unter Bildung von Ameisensäure und Wasser schon innerhalb 3½ Monat stattfindet, und im Allgemeinen um so rascher vor sich gehen soll, je mehr Schwefelsäure bei der Bereitung angewandt worden ist, welche aber dadurch in Etwas vermieden werden kann, dass man die Schiesswolle vor dem Trocknen mit etwas alkalisch gemachtem Wasser wäscht. Im Uebrigen erwähnt er der Selbstentzündung der Schiesswolle in so fern, dass sie unter höchst eignen und noch nicht erforschten Umständen stattfindet, und er beschreibt eine gefährliche Explosion, welche dadurch hervorgerufen, dass sich 1600 Kilogrammen Schiesswolle von selbst entzündet hatten.

Morin[1]) hat ebenfalls einige Beobachtungen über die Schiesswolle mitgetheilt, besonders in Rücksicht auf ihre Anwendung in militärischer Beziehung. Er macht darauf aufmerksam, dass dieses Präparat, gleichwie alle anderen, welche gar zu rasch verbrennen, weit eher alle Schiesswaffen zersprengen, als gewöhnliches Schiesspulver. Die Selbstzerstörung so wie auch die Selbstentzündung der Schiesswolle bei

1) Compt. rend. XXVIII, 105. 144.

einer Temperatur, welche zuweilen unter + 40° war, legen ausserdem ihrer practischen Anwendung bedeutende Hindernisse in den Weg.

Marx[1]) hat einige von Koepp angestellte Versuche beschrieben, um die Temperatur zu bestimmen, in welcher die Schiesswolle (welche er Fulmin nennt) explodirt. Als Resultat führt er an, dass wenn die umgebende Lufttemperatur + 20° ist, so entzündet sie sich zuweilen schon bei + 62°,5 und im Allgemeinen bei + 93°,75, so fern sie in dieser Temperatur 5 Minuten lang verweilt. Dagegen kann sie gewöhnlich in einer Temperatur von + 88°,75 erhalten werden, ohne dass sie explodirt, wiewohl sie in dieser Temperatur allmälig zerstört wird und nach längerer Zeit das Vermögen zu explodiren ganz und gar verliert.

Rikli[2]) hat eine Methode beschrieben, um mittelst Kalium die Schiesswolle unter Wasser explodiren zu lassen, und er hat diese Methode in vielen Fällen als sehr wichtig empfohlen.

Vohl[3]) hat gefunden, dass sich die Schiesswolle zuweilen in Aether auflöst und zuweilen auch nicht, und er glaubt, dass diese Unlöslichkeit davon herrühre, dass sich bei der Bereitung zuweilen ein dünner Ueberzug von einem Körper bilde, der in Aether unlöslich ist, und dass sie in Aether immer löslich werde, wenn man sie vorher mit absolutem Alkohol einige Stunden lang kochen lässt. Vohl macht im Uebrigen auf die häufig vorkommende Verschiedenheit aufmerksam, welche dieses Präparat be-

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 100.
2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 191.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 360.

sitzt, je nachdem es durch Behandlung der Baumwolle mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure oder mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpeter bereitet worden ist, und fügt hinzu, dass wohl nach dem letzteren Verfahren ein in Aether lösliches Product erhalten werde, dass aber auch dieses darin unlöslich erhalten werde, wenn man die Einwirkung zu lange fortdauern lasse. Mit dem im Alkohol löslichen Theil des in Rede stehenden Praeparats hat er gewisse quantitative Prüfungen angestellt und gefunden, dass man es krystallinisch erhalten kann, dass es bei + 70° schmilzt und durch den Schlag oder durch Erwärmen bis zu + 140° explodirt, dass es aber nach dem Auflösen im Alkohol daraus nicht wieder krystallisirt erhalten werden kann. Es löst sich in der Kälte ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure auf und wird durch Wasser daraus wieder abgeschieden. Beim Behandeln mit sehr starker Kalilauge in der Wärme entwickelt es Ammoniak, und vermischt man die Kalilösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so schlägt sich metallisches Silber nieder.

Livonius[1]) giebt an, dass man eine in Aether lösliche Schiesswolle oder sogenanntes Collodium am besten dadurch erhalte, dass man 200 Theile Salpeter mit 300 Theilen englischer Schwefelsäure vermischt und in dieser Mischung 10 Theile Baumwolle 3 Minuten lang behandelt. Wendet man dabei rauchende Schwefelsäure an, oder lässt man die saure Mischung längere Zeit auf die Baumwolle einwirken, so erhält man ein Praeparat, welches sich nicht in Aether auflöst, aber dagegen leicht in essigsaurem Aethyloxyd.

---

1) Archiv der Pharm. XVIII, 271.

Die Lösung in Essigäther besitzt jedoch nicht das klebende und haftende Vermögen, wie die Lösung in reinem Aether.

Reinsch[1]) hat das quantitative Verhalten bei der Bereitung gewisser explodirender Körper genauer studirt. Bringt man in eine Mischung von 1 Volum rauchender Salpetersäure und 1½ Volum englischer Schwefelsäure halb so viel Rohrzucker, als die Salpetersäure in der Mischung, so fangen bald Flammen an aus der Masse hervorzubrechen, und in kurzer Zeit befindet sich diese in vollen Flammen, und das Feuer scheint dabei wie aus einem Vulkan hervorzukommen. Zuletzt bleibt eine kohlige Masse zurück. Setzt man nur so viel Zucker zu, dass er ⅕ von der Salpetersäure beträgt und kühlt man die Mischung ab, so findet dasselbe Phänomen statt. Wurde aber noch weniger Zucker angewandt, so bildete sich nach einer 4 stündigen wechselseitigen Einwirkung eine harte, gelbe, explodirende Verbindung, welche ungelöst war, und welche durch Waschen weiss wurde. Dieses Nitrosaccharin löst sich etwas in Wasser und diese Lösung schmeckt bitter. Aus seiner Lösung in Alkohol krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten [2]) sternförmig, während seine Lösung in Aether nur eine glasartige, zähe Masse zurücklässt. Kocht man es mit Wasser, so verwandelt es sich in ein milchiges Oel, welches in dem Wasser zu Boden sinkt, während die Oberfläche mit einer Fetthaut überzogen wird.

---

1) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 102.

2) Vohl (Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 362) leugnet diese Krystallisirbarkeit, so wie auch die Explosion des Nitrolactids bei + 75°.

Bei der Bereitung von explodirendem Milchzucker muss man noch mehr Vorsicht beobachten, als bei der Bereitung des Nitrosaccharins. Das Nitrolactid explodirt schon bei + 75°, es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern aus seiner Lösung in Alkohol. Es löst sich in Aether auf, schmeckt nicht bitter, und explodirt durch einen Hammerschlag leichter als das Nitrosaccharin.

Die Verbindung, welche durch Behandlung von Mannazucker mit der Salpeter-Schwefelsäure erhalten wird, ist ebenfalls von Reinsch beobachtet worden, welcher das grosse Explosionsvermögen derselben bestätigt, so dass es als grösser angesehen werden kann, wie das von Knallquecksilber. Der Nitromannit ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und in Aether. Der aus Alkohol krystallisirende Theil davon scheint explodirender zu seyn, als der nicht krystallisirende. Vermischt man die Lösung desselben in Alkohol mit Kali, so entsteht ein brauner Niederschlag, und die davon abgegossene Lösung giebt beim Verdunsten prismatische Krystalle, welche einen bitteren Geschmack besitzen. Durch Auflösen dieser Krystalle in Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung erhält man eine gelbe Krystallmasse, woraus Alkohol einen harzähnlichen Körper auszieht, mit Zurücklassung eines weissen Pulvers, welches Reinsch als eine eigenthümliche neue Base betrachtet und *Mannitrin* nennt.

Reinsch hat ferner die bereits bekannten explodirenden Verbindungen dargestellt, welche durch Behandlung von Stärke, Gummi und Traubenzucker mit Salpeter-Schwefelsäure gebildet werden.

Holz mit Salpetersäure; Künstliche Pektinsäure.

Sacc[1]) hat 200 Grammen getrocknetes Holz mit 400 Grammen Wasser und 2 Kilogrammen gewöhnlicher Salpetersäure gekocht. Es entwickelt sich dabei eine reichliche Menge von salpetriger Säure, und giesst man das Ueberdestillirende wieder zurück, so verändert sich das Ansehen des Holzes in einigen Stunden, und man bekommt eine faserige aber teigige Masse, während die Lösung und das Waschwasser von der teigigen Masse eine bedeutende Menge von Oxalsäure (15,32 Grammen) enthalten. Nach dem Auswaschen und Auspressen ist diese Masse weiss, wird aber beim Trocknen etwas grau. Sie ist unlöslich in Wasser, quillt und löst sich in verdünnten Ammoniak auf, und wird daraus durch schwache Säuren in Gestalt einer ungefärbten, durchsichtigen und sehr dicken Gelee wieder abgeschieden. Bei der Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Mittel	Berechnet
C^{14}	40,83	42,10	42,86	41,93	42
H^{12}	5,86	6,00	5,94	5,93	6
O^{15}	53,31	51,90	51,20	52,14	52

wonach Sacc die Formel $C^{14}H^{12}O^{15}$ dafür aufstellt und den Körper selbst *künstliche Pektinsäure* nennt. Aber Sacc hat diese Formel weder durch Analyse eines Salzes controlirt, noch im Uebrigen Versuche angestellt, welche weder die Formel noch den Namen rechtfertigen.

Porter[2]) hat dagegen das so gebildete Product einer genaueren Prüfung unterworfen und zwar vergleichend mit einer nach Chodnew's[3]) Methode aus

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 218.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 115.
3) Jahresb. XXV, 566.

weissen Rüben dargestellten Pektinsäure. Ausser andern Verschiedenheiten fand Porter, dass sich diese Körper insbesondere dadurch von einander unterschieden, dass sich die wahre Pektinsäure durch Kochen mit Wasser auflöst und mit Salpetersäure Schleimsäure, aber nicht Oxalsäure, bildet, während der fragliche Körper sich beim Kochen mit Wasser nicht auflöst und mit Salpetersäure die Bildung von Oxalsäure, aber nicht von Schleimsäure, veranlasst. Das bei + 100° getrocknete Product fand Porter zusammengesetzt aus:

	Gefunden			Mittel	Berechnet
C^{16}	43,38	43,64	43,16	43,39	43,63
H^{12}	5,84	5,97	5,78	5,86	5,45
O^{14}	50,78	50,39	51,06	50,75	50,92,

wonach er dafür die Formel $C^{16}H^{12}O^{14}$ aufstellt, um sie mit der von Fremy für die Pektinsäure = $C^{16}H^{11}O^{15}$ vergleichen zu können, und hierdurch erfährt man, dass es 1 Aequivalent Wasserstoff mehr und 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, als die Pektinsäure.

Bull [1]) hat einige Untersuchungen über das Emulsin angestellt und diesen Körper nach Ortloff's Methode [2]) dargestellt. Er schreibt vor, beim Trocknen desselben keine höhere Temperatur anzuwenden, sondern das Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu verrichten, indem er nur dann weiss erhalten werden kann. Ausserdem darf man niemals mehr auf einmal bereiten als 6 bis 8 Grammen, oder so viel, als durch Behandlung von 1 Pfund Mandeln erhalten wird. Die Eigenschaft des Emulsins, durch Emulsin.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 145.
2) Jahresb. XXVII, 397.

Alkohol gefällt zu werden, gehört ihm nicht selbst an, sondern sie rührt von phosphorsauren Salzen her, welche nach dieser Bereitung darin enthalten sind. Die Quantität von Asche, welche dasselbe beim Verbrennen liefert, ist sehr ungleich und die variirt von 22 — 36 Procent, und nach Abzug derselben fand er das Emulsin zusammengesetzt aus:

	Gefunden						Mittel	Berechnet
C	43,59	43,74	42,75	42,09	43,08	43,15	43,06	43,20
H	6,96	7,33	7,37	7,34	6,81	7,39	7,20	7,20
N	11,64	11,40	11,52	11,52	11,52	11,52	11,52	11,20
S	1,25	} 37,53	38,36	39,05	38,59	37,94	38,22	38,40
O	63,56							

wonach Bull die Formel $C^9H^9NO^6$, oder wenn der Schwefel mit in Betracht genommen wird, $S + 10(C^9H^9NO^6)$ berechnet.

Die Gegenwart fremder Stoffe, als Alkohol und Essigsäure, verhindert die Eigenschaft des Emulsins, Amygdalin in Bittermandelöl und Cyanwasserstoff zu zersetzen, und es verliert diese auch, wenn man die Lösung desselben in Wasser kocht, aber es behält sie durch Trocknen bei + 100°.

Das Emulsin wird nicht in der Wärme coagulirt. Eine Lösung des Emulsins trübt sich zwar schon bei + 35°, worauf sie bei + 45° undurchsichtig wird und bei + 85° — 90° einen weissen stickstoffhaltigen, aber schwefelfreien Körper absetzt, der beim Verbrennen 48 bis 49 Procent von einer Asche zurücklässt, die aus phosphorsaurer Talkerde und Kalkerde besteht. Filtrirt man diesen Körper ab, welcher sich im Anfange bei der Erhitzung der Lösung bildet, und erhitzt man die Flüssigkeit weiter, so bekommt man einen zweiten Niederschlag, der sich

aber beim Erkalten in der Flüssigkeit wieder auflöst. Inzwischen ist das Emulsin durch diese Behandlung zersetzt worden, indem die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des ersten Niederschlags zwei verschiedene Körper enthält, von denen der eine nicht durch Alkohol daraus niedergeschlagen wird, während der andere sich dadurch abscheidet. Der durch Alkohol abgeschiedene Körper enthält 18 — 35 Proc. feuerbeständige Stoffe, und ist nach Abzug derselben bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		
C	43,17	43,11	42,48
H	6,85	6,73	7,02
N	8,62	8,34	8,48
O + S	41,36	41,82	42,02.

In seiner Lösung in Wasser kann er durch essigsaures Bleioxyd auf eine solche Weise zersetzt werden, dass dadurch ein Stickstoff- und Schwefelhaltiger Körper niedergeschlagen wird, während ein Stickstoff-haltiger, aber Schwefel-freier Körper in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Vermischt man eine Lösung von Emulsin in Wasser, welche nicht gekocht worden ist, mit essigsaurem Bleioxyd, so wird es dadurch vollkommen ausgefällt. Lässt man eine Lösung von Emulsin einige Tage lang stehen, so entwickelt sie Gas, und in der Flüssigkeit wird Milchsäure aber keine Essigsäure gebildet.

Löwenberg [1]) hat Versuche über das Legumin angestellt, so wie dieses aus Erbsen und Mandeln bereitet wird. Er sucht zu zeigen, dass die früheren Versuche mit diesem Körper mit einem unreinen Material angestellt worden seyen, und dass also die dar- Legumin.

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 327.

aus nachher gezogenen Schlüsse nicht zuverlässig wären. Das Extract von Erbsen mit kaltem Wasser enthält Legumin und Albumin, und ausserdem ein Zersetzungsproduct von Legumin, wenn man warmes Wasser zum Ausziehen angewandt hat. Albumin und Legumin werden dadurch getrennt, dass man sie in Ammoniak auflöst, die Lösung durch Verdunsten von überschüssigem Ammoniak befreit, dann Chlornatrium zusetzt, zum Sieden erhitzt, das dabei sich abscheidende Coagulum abfiltrirt, die durchgegangene Flüssigkeit mit Essigsäure ausfällt, und den hierdurch abgeschiedenen Niederschlag zuerst mit kaltem Wasser und darauf mit siedendem Alkohol und Aether auswäscht.

Das auf diese Weise erhaltene Legumin ist unlöslich in kaltem Wasser, und wird durch Kochen mit Wasser zersetzt, wobei sich ein Kohlenstoff-reicherer, in Wasser löslicher, aber in Essigsäure unlöslicher und Kohlenstoff-ärmerer Körper bildet. Das reine Legumin löst sich in überschüssiger Essigsäure, wiewohl es sonst dadurch niedergeschlagen wird.

Ausser Legumin und Albumin ist in der Wasser-Infusion noch ein dritter Körper enthalten, der ebenfalls durch Essigsäure gefällt wird, der sich aber nicht in einem Ueberschuss derselben wieder auflöst, sich dagegen in reinem Wasser löst und dessen Lösung in Ammoniak nach einem Zusatz von Kochsalz durch Kochen gefällt wird, nachdem das überschüssige Ammoniak vorher durch Verdunsten entfernt worden ist.

Löwenberg hat folgende 7 auf verschiedene Weise bereitete Producte analysirt, nämlich A) reines Legumin. B) Legumin, welches mit Wasser gekocht und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen worden

war. C) Den Niederschlag von diesen beiden gemeinschaftlich, welchen Essigsäure aus ihrer Lösung abgeschieden hatte. Bei den Versuchen, Legumin aus süssen Mandeln darzustellen, fand Löwenberg, dass auch diese den in Wasser löslichen aber in Essigsäure unlöslichen Körper enthalten, welchen er in Erbsen fand, und dass sich das Legumin aus Mandeln gegen siedendes Wasser und Essigsäure vollkommen eben so verhält, wie das Legumin aus Erbsen. Die Producte von der Behandlung der Mandeln hat er analysirt: D) war das reine, mit Alkohol und Aether behandelte Mandellegumin; E) das in kaltem Wasser unlösliche Product, welches sich beim Kochen von Mandellegumin bildet; F) der mit Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag, welchen Essigsäure nach der Behandlung des Mandellegumins mit siedendem Wasser bildet; G) der mit kaltem Wasser und siedendem Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag, welchen Essigsäure in einer Mandel-Emulsion hervorbringt, nachdem diese durch Kochen von Albumin befreit worden und zur Erleichterung des Filtrirens mit kaltem Wasser vermischt worden war. Die Resultate sind:

	A.	B.		C.	D.	E.		F.		G.
		1	2			1	2	1	2	
C	53,89	50,26	51,12	54,70	51,06	50,3	51,6	51,72	51,96	50,2
H	7,25	6,83	7,36	7,11	7,19	6,9	7,7	7,10	7,09	7,01
S	0,80									

Als Verschiedenheit zwischen Mandel-Legumin und Erbsen-Legumin giebt Löwenberg an, dass die Lösung des ersteren in Ammoniak, gleichwie auch die Mandelemulsion selbst, in der Luft verdunstet werden kann, ohne dass es dabei in die unlös-

liche Modification übergeht, während dieses mit dem Erbsen-Legumin nicht geschehen kann.

Das Mandel-Legumin, wie es durch Fällung einer Mandelemulsion mit Essigsäure und Auskochen des Niederschlags mit Alkohol und Aether erhalten wird, ist ebenfalls von Bull [1]) analysirt worden, und er hat es nach Abzug von 1,50 Procent darin enthaltener feuerbeständiger Bestandtheile zusammengesetzt gefunden aus:

C	51,02	—
H	6,87	—
N	15,80	16,75
O	25,74	—
S	0,57	0,56.

Talgsäure. Indem Laurent und Gerhardt [2]) bemerken, dass die Formel für die Talgsäure, womit man sie bisher ausgedrückt hat, eine ungerade Anzahl von Sauerstoffatomen enthält, und dass dieser Umstand nach den Gesetzen nicht stattfinden sollte, welche sie für die Vereinigungs-Verhältnisse der Materien aufgestellt hätten, haben sie die Analysen geprüft, welche der Zusammensetzung sowohl der Talgsäure als auch der Margarinsäure zu Grunde liegen. Da sie dabei eine Uebereinstimmung in den Analysen in Betreff des Gehalts an Base in den Salzen dieser Säuren mit den Oxyden von Silber, Blei, Baryt, Natron und Aethyloxyd, so wie auch in Betreff des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in denselben erkannten, so hielten sie es für wahrscheinlich, dass beide Säuren auch einerlei Formeln hätten, und dass also die für die Talgsäure bisher angenommene For-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 156.
2) Revue scientif. XXXIV, 337.

mel nicht richtig sey, und diese Vermuthung fanden sie bestätigt, sowohl durch die Analysen der Talgsäure aus drei verschiedenen Fabriken, als auch durch die Analyse einer Talgsäure, welche destillirt worden war (diese Säure destillirt grösstentheils unverändert über und ist also in dieser Beziehung den anderen Säuren ähnlich, welche in ihrem Hydratzustande nach der allgemeinen Formel $(CH)^{2n}O$) zusammengesetzt sind). Alle diese Proben wurden zu diesem Endzweck mit Alkohol umkrystallisirt, bis sie einen constannten Schmelzpunkt von + 70° zeigten. Die Resultate sind:

							Destillirt	Berechnet
C^{34}	75,41	75,40	75,54	75,60	75,49	75,55	75,60	75,55
H^{34}	12,53	12,55	12,59	12,55	12,55	12,55	12,61	12,56
O^{4}	12,06	12,05	11,87	11,85	11,96	11,90	11,79	11,89

und sie entsprechen also der Formel $C^{34}H^{33}O^{3}$, welche ausserdem durch die Analyse des talgsauren Silberoxyds bestätigt wurde, worin sie den Gehalt an Silber zu 28,75 28,52 28,66 und 28,61 (die beiden letzten Resultate von einer destillirten Talgsäure) fanden, während der berechnete Silbergehalt = 28,64 seyn würde. In Folge dieser Resultate nehmen Laurent und Gerhardt an, dass Talgsäure und Margarinsäure eine gleiche Zusammensetzung haben, und dass sie also isomerische Modificationen von einander sind.

Arzbächer[1]) hat das aus Ochsentalg und aus Hammeltalg bereitete Stearin analysirt. Dieses Stearin aus beiden Talgarten wurde durch wiederholte Umkrystallisirungen mit Aether gereinigt, bis es einen constanten Schmelzpunkt bekommen hatte, nämlich Stearin.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 239.

= + 60°,6. Die Analysen gaben als Mittelzahl von 4 Bestimmungen folgende Resultate:

Ochsentalg	Gefundenes Mittel	Berechnet	Hammeltalg	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{142}	78,74	78,74	C^{142}	76,50	76,21
H^{154}	12,27	12,39	H^{158}	12,28	12,34
O^{12}	8,99	8,87	O^{16}	11,22	11,45

Hieraus zieht Arzbächer den Schluss, dass das Stearin des Ochsentalges = $C^{142}H^{154}O^{12}$ sey, und dass es also von 1 At. Glycerin + 2 At. Talgsäure — 8 Atomen Wasser ausgemacht werde, während das Stearin aus Hammeltalg = $(C^{142}H^{158}O^{16}$ wäre, und also von 1 Atom Glycerin + 2 Atomen Talgsäure — 4 Atomen Wasser ausgemacht würde. Es wäre wünschenswerth gewesen, zu erfahren, welche Formeln Arzbächer für die eintretenden Bestandtheile seiner Ansicht zu Grunde gelegt hat. Ich für mein Theil muss gestehen, dass diese Erklärung der erhaltenen Resultate nicht befriedigend zu sein scheint, und dieses um so viel mehr, als auf die Verschiedenheit zwischen Lipyloxyd und Glycerin nicht die gehörige Rücksicht genommen worden ist. Nimmt man für die wasserfreie Talgsäure die Formel $C^{68}H^{66}O^{5}$ und für das Lipyloxyd die Formel $C^{3}H^{2}O$ an, so möchte ich glauben, dass Arzbächer's Analysen des Stearins aus Ochsentalg ausweisen, dass es neutrales talgsaures Lipyloxyd = $C^{3}H^{2}O + C^{68}H^{66}O^{5}$ sey, dass es also 2 Aequivalente Wasserstoff mehr enthalte, als Arzbächer's Formel verlangt, während das Stearin aus Hammeltalg 2 Atome Wasser enthält = $C^{3}H^{2}O + C^{68}H^{66}O^{5} + 2\dot{H}$.

Heintz [1]) giebt an, dass das Stearin aus Ham-

2) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 382.

meltalg, wenn man es in eine Capillarröhre einschliesst und im Wasserbade bis zu + 51° — 52° erhitzt, durchsichtig, aber in höherer Temperatur opalisirend und bei + 58° wieder undurchsichtig wird. Bei + 62° bis 62°,25 schmilzt es. Taucht man dagegen ein nach dem Schmelzen erstarrtes Krystallblad von Hammelstearin in Wasser von + 52°, so behält es vollkommen seine Form, ungeachtet es vollkommen durchsichtig ist.

Destillation des Rüböls.

Schneider [1]) hat die Producte untersucht, welche bei der Destillation von Rüböl gebildet werden. Behandelt man die dabei erhaltenen flüchtigeren Destillations-Producte längere Zeit mit Silberoxyd, um Acrolein daraus zu entfernen, und destillirt man es dann mit Wasser, so erhält man ein Destillat, welches nach dem Rectificiren und Trocknen über Chlorcalcium farblos ist und einen dem Acrolein ähnlichen Geruch besitzt. In der Luft färbt es sich gelb und nach längerer Aufbewahrung reagirt es auf Reactionspapiere nur dann sauer, wenn es eine Zeitlang der Luft ausgesetzt gewesen war. Es kocht bei + 72°, aber der Siedepunkt erhöht sich dann allmälig auf + 175°. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		
C	86,19	86,39	86,17
H	12,15	11,96	11,97
O	1,66	1,65	1,86,

was ziemlich der Formel C^6H^5 entspricht. Es absorbirt Ammoniakgas und bringt beim Erhitzen mit Natronkalk ein Gemenge von Buttersäure und Valeriansäure hervor. Behandelt man diesen Kohlenwas-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX. 107.

serstoff mit Salpetersäure, so wirken sie heftig auf einander ein, wobei ausser salpetriger Säure ein Geruch nach Zimmet, Cyanwasserstoff und Bittermandelöl bemerkt wird. An den Wänden des Gefässes setzt sich dabei ein harzähnlicher Körper ab, und lässt man die Einwirkung der Salpetersäure fortdauern, bis die Oxydation aufgehört hat, so bekommt man eine Flüssigkeit, welche sich beim ruhigen Stehen in 2 Schichten theilt, eine dunkel gefärbte und specifisch leichtere, und eine hellere specifisch schwerere. — Durch Behandlung dieser oxydirten Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich ein braunrother, ölartiger und sauer reagirender Körper ab, welcher nach Bittermandelöl riecht, und welchen Schneider eine Nitroverbindung nennt. Durch ein Studium der Barytsalze konnten Oenanthsäure, Capronsäure und Valeriansäure in der Wasserlösung, und Essigsäure, Valeriansäure und Metacetonsäure durch Prüfung ihrer Silberoxydsalze entdeckt werden.

Die vorhin angeführte Nitroverbindung löst sich wenig in Wasser. Beim Erhitzen entwickelt sie rothe Dämpfe und schwärzt sich unter Abscheidung von Kohle, worauf mit Kali fette Säuren ausgezogen werden können. Erhitzt man sie rasch mit Wasser, so erhält man fette Säuren im Destillate. Mit Basen bildet sie keine charakteristische Verbindungen. Schmilzt man sie mit Kali zusammen, so färbt sie sich unter Entwickelung von Ammoniak braun, und darauf sind Oenanthylsäure, Capronsäure und Valeriansäure mit dem Kali verbunden. Am vollständigsten wird diese Nitroverbindung durch Behandlung mit trocknem Ammoniakgas zersetzt; dabei bildet sich eine hellrothe Flüssigkeit und ein schweres Oel, und wird die Flüssigkeit dann mit Wasser vermischt, so kann man

darin Caprylsäure und Oenanthylsäure nachweisen, während der ölartige Körper unaufgelöst bleibt. Dieser ölartige Körper riecht ähnlich wie Bittermandelöl, aber seine Lösung in Alkohol bildet mit Kali kein benzoesaures Salz.

Behandelt man die durch die Destillation des Rüböls erhaltenen Kohlenwasserstoffe mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so wirken sie wenig und nur in erhöhter Temperatur auf einander ein, aber Schneider hat doch gefunden, dass Metacetonsäure und Essigsäure dabei gebildet werden. Als Endresultat führt Schneider an, dass die Kohlenwasserstoffe, welche bei der trocknen Destillation von Fettarten erhalten werden, durch Einwirkung oxydirender Mittel, als Alkalien, Salpetersäure, Chromsäure u. s. w. wiederum zu fetten Säuren oxydirt werden können.

Brodie[1]) hat seine Untersuchungen über das Wachs fortgesetzt. Nachdem Bienenwachs so oft wiederholt mit Alkohol behandelt worden ist, dass dieser nach einer neuen Behandlung damit nicht mehr durch essigsaures Bleioxyd gefällt wird, bleibt der Körper zurück, welcher Myricin genannt worden ist. Dieses Myricin ist grünlich, unkrystallinisch, schmilzt bei + 64°, wird wenig von verdünnter Kalilauge angegriffen, aber durch eine concentrirte Lauge verseift, besonders wenn das Kali in starkem Spiritus aufgelöst angewandt wird. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es ebenfalls verseift. Löst man das gebildete Verseifungs-Product in Alkohol auf, destillirt den letzteren wieder ab, und löst den Rück- Bienenwachs.

1) Phil. Mag. XXXV, 244. — Journ. für pract. Chem. XLVIII, 385.

stand in einer grossen Menge Wasser auf, so erhält man eine Flüssigkeit, worin Säure einen Niederschlag bildet, der sich in siedendem Wasser auflöst und eine Lösung giebt, woraus sich beim Erkalten der Körper absetzt, welcher auf Kosten des basischen Bestandtheils im Myricin gebildet worden ist. Diesen Alkohol-artigen Körper hat Brodie *Melissin* genannt. Derselbe kann zwar durch wiederholte Umkrystallisirungen mit Alkohol gereinigt werden, indem darin das Kalisalz der fetten Säure ungelöst zurückbleibt, aber Brodie empfiehlt doch als am zweckmässigsten die Reinigung mit Steinkohlennaphta vorzunehmen, indem diese das beste Lösungsmittel dafür ist. Das Melissin schmilzt bei + 85°, und es ist nach einem Mittel von 5 damit angestellten Analysen zusammengesetzt aus:

Melissin.

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{60}	82,35	82,19
H^{62}	14,11	14,15
O^{2}	3,54	3,67

welches Resultat mit der Annahme, dass 2 Atome Sauerstoff darin enthalten sind, der Formel $C^{60}H^{62}O^{2}$ entspricht. Erhitzt man das Melissin mit Kalk und Kali, so bildet sich eine Säure, welche *Melissinsäure* genannt worden ist. Diese Säure schmilzt bei + 88°—89° und wurde zusammengesetzt gefunden aus

Melissinsäure.

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{69}	79,66	79,64
H^{60}	13,33	13,27
O^{4}	7,01	7,09,

welches Resultat mit der Formel $\dot{H} + C^{69}H^{59}O^{3}$ übereinstimmt, die Brodie auch durch die Analyse des melissinsauren Silberoxyds bestätigte, welche gab:

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{60}	64,06	64,38
H^{59}	10,77	10,55
O^{4}	5,69	5,77
Ag	19,48	19,30.

Das Melissin verwandelt sich durch Behandlung mit Chlor in eine harzähnliche Masse, welche nach den damit ausgeführten Analysen zusammengesetzt ist aus $C^{60}H^{45\frac{1}{2}}Cl^{14\frac{1}{2}}O^{2}$. Brodie vergleicht das auf diese Weise gebildete Product mit Chloral und nennt es *Chlormelal*, aber in Betreff der ungeraden Anzahl von Wasserstoff- und Chlor-Aequivalenten will es scheinen, als wären die Analysen mit einem gemengten Product angestellt worden. — Bei der Destillation geht das Melissin einem Theil nach unverändert über, aber zum Theil verwandelt es sich unter Verlust von Wasserstoff in einen festen Kohlenwasserstoff. — Mit Schwefelsäure vereinigt sich das Melissin unter denselben Verhältnissen, wie Cerotin. Chlormelal.

Verseift man das Myricin mit Kali und zersetzt Palmitinsäure. man das gebildete Product mit einer Säure, so kann man durch Behandlung der abgeschiedenen Masse mit Alkohol das Melissin dem grössten Theil nach auskrystallisirt erhalten, während in der Alkohollösung die abgeschiedenen fetten Säuren aufgelöst bleiben, so dass sie daraus dann durch weiteres Verdunsten krystallisirt erhalten werden können. Behandelt man diese Säuren mit Kali, und bildet man damit durch doppelte Zersetzung ein Barytsalz, so giebt dieses nach dem Behandeln mit Aether und Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure eine fette Säure, welche durch Umkrystallisirungen mit Alkohol und darauf mit Aether rein ist. Diese so erhaltene Säure schmilzt bei + 62°, und die Analyse sowohl der freien Säure als

auch des Silbersalzes derselben gab Resultate, welche mit der Formel $C^{32}H^{31}O^{3} + \dot{H}$ übereinstimmen, und Brodie glaubt daher, dass sie *Palmitinsäure* sey. Diese Säure soll den Hauptbestandtheil im Wachs ausmachen.

Melen. Der feste Kohlenwasserstoff, welcher bei der Destillation des Wachses erhalten wird, ist bisher für Paraffin gehalten worden, aber da derselbe einen anderen Schmelzpunkt besitzt, wie Paraffin, so glaubte Brodie ihn genauer untersuchen zu müssen. Cerin giebt nur eine Spur davon, aber dagegen erhält man ihn in reichlicher Menge, ausser Palmitinsäure, bei der Destillation von Myricin. Von der Palmitinsäure wird er auf dieselbe Weise gereinigt, wie Ceroten von der Cerotinsäure (Jahresb. XXIX, 372). Nachdem er dann mit Aether umkrystallisirt und über Kalium rectificirt worden ist, schmilzt er bei + 62°. Seine Zusammensetzung wurde bei der Analyse mit der für so viele Wasserstoffe allgemeinen Formel $C^{n}H^{n}$ übereinstimmend gefunden, und Brodie nennt ihn Melen.

Ungeachtet die bis jetzt von mehreren Chemikern angestellten Analysen, die auch von Brodie bestätigt worden sind, für das Myricin eine solche procentische Zusammensetzung gegeben haben, dass sie durch die Formel $C^{60}H^{61}O + C^{32}H^{31}O^{3}$ ausgedrückt werden kann, d. h. dass es als eine palmitinsaure Aetherart betrachtet werden kann, worin der Aether eine auf die Weise mit dem Melissin verwandte Zusammensetzung haben würde, dass die Elemente von 1 Atom Wasser aus dem Melissin ausgetreten sind, so ist Brodie doch der Meinung, dass diese Ansicht noch nicht völlig durch die Verhältnisse gerechtfertigt werden könne. Untersucht man nämlich die Aetherlösung, woraus das bei + 85° schmelzende Me-

lissin (nach vorheriger Verseifung des Myricins) sich abgesetzt hat, so findet man darin noch einen anderen Körper zurückgeblieben, dessen Schmelzpunkt zuweilen + 78°,5 und zuweilen + 72° ist, der aber doch immer dieselbe procentische Zusammensetzung wie Melissin hat. Als er ferner das so erhaltene, dem Melissin ähnliche Product im Schmelzen mit Kali und Kalk behandelte, so bekam er eine Säure, welche nicht Melissinsäure war, indem ihr Schmelzpunkt + 77°,5 war, und sie bei der Analyse sich zusammengesetzt zeigte aus:

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{49}	78,16	78,4
H^{49}	13,03	13,0
O^{4}	8,81	8,6,

was mit der Formel $C^{49}H^{48}O^{3}$ + $\dot{H}$ übereinstimmt, und diese Formel zeigte sich auch durch die Analyse des Silbersalzes der Säure bestätigt, welches folgende Resultate gab:

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{49}	60,68	60,9
H^{48}	10,03	9,9
O^{4}	7,05	6,8
Ag	22,24	22,4,

die der Formel $\dot{A}gC^{49}H^{48}O^{3}$ entsprechen.

Thomson und Wood[1]) haben die sogenannte *Shea-Butter* untersucht, welche von einem im westlichen Afrika vorkommenden Baume herstammen soll, dessen Samenkerne nach dem Trocknen durch Auskochen mit Wasser diese Shea-Butter liefern. Sie soll viele Aehnlichkeit mit der Galam-Butter haben, Shea-Butter.

---

1) Phil. Mag. XXXIV, 350. — Journ. für pract. Chem. XLVII, 237.

welche von einer Bassia-Art gewonnen wird. Die Shea-Butter ist weiss mit einem schwachen Stich ins Grüne. Bei + 35° hat sie Butter-Consistenz und schmilzt bei + 43° zu einem klaren Oel. Aus ihren Lösungen in Alkohol und Aether schiesst sie in Nadeln an. Die Sheabutter verseift sich mit Kali und die entstandene Seife kann durch Kochsalz abgeschieden werden. Zersetzt man dann diese Seife mit Weinsäure, so bekommt man eine fette Säure, welche nach mehrfachen Umkrystallisirungen mit Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen erhalten wird, und welche bei + 61° schmilzt. Mit Natron bildet sie ein krystallisirendes Salz. Das Silbersalz dieser Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Silbersalz	Freie Säure
Kohlenstoff	54,71	77,73
Wasserstoff	8,98	12,77
Sauerstoff	6,60	9,40
Silberoxyd	29,71	

Hiernach erklären sie die Säure für Margarinsäure und für identisch mit der Säure, welche aus Menschenfett und aus Butter erhalten wird.

Bei der Untersuchung des chinesischen Talges, welcher aus dem Samen von Stillingia sebifera gewonnen wird, sind dieselben Chemiker zu einem ganz anderen Resultat gekommen wie Borck[1]). Sie geben nämlich an, dass dieser Talg bei + 26½° schmelze, und dass er bei der Verseifung eine Säure liefere, welche dem grössten Theile nach von Margarinsäure ausgemacht werde, mit einer geringen Einmengung von Talgsäure, welches Gemisch von beiden Säuren nicht eher als bei 67°,75 völlig schmelze.

1) Jahresbericht XIX, 374.

Darby[1]) hat das Oel untersucht, welches im weissen und im schwarzen Senf enthalten ist. Das Oel des weissen Senfs wurde durch Pressen der zerstossenen und gelinde erwärmten Samen von Sinapis alba erhalten. Dieses Oel ist dünnflüssig, bernsteingelb, geruchlos und von mildem Geschmack. Es erstarrt nicht in der Winterkälte, sondern es wird darin nur etwas dick. Beim Erhitzen verbreitet es den Geruch nach Acrolein. Beim Verseifen mit kaustischem Natron löst sich die gebildete Seife vollkommen in Wasser auf, und von Glycerin kann sie dadurch gereinigt werden, dass man sie mehrere Male in Wasser löst, und durch Kochsalz daraus wieder abscheidet. Werden darauf die fetten Säuren daraus mit Salzsäure abgeschieden, ausgewaschen und mit Bleioxyd digerirt, so erhält man eine Pflastermasse, die man mit Aether digerirt, bis dieser nichts mehr auszieht, und dann mit Salzsäure und Alkohol zersetzt. Das Chlorblei wird abfiltrirt und der Alkohol verdunstet, wobei eine fette Säure zurückbleibt, die man mit Wasser abwäscht und dann mehrere Male mit Alkohol umkrystallisirt, bis sie einen constanten Schmelzpunkt bekommen hat, der + 34° ist. Diese Säure hat Darby *Erukasäure* genannt, und er hat sie bei der Analyse fast eben so zusammengesetzt gefunden, wie die Behensäure, nämlich:

Fette Oele des Senfs.

Erukasäure.

	Gefunden			Berechnet
C^{44}	77,8	77,5	77,3	78,1
H^{42}	12,5	12,9	12,4	12,4
O^{4}	9,8	9,7	10,3	9,5.

Inzwischen weisen sowohl die ungleichen Schmelzpunkte dieser Säuren (die Behensäure schmilzt bei +

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 1.

74*), als auch die Analysen der Verbindungen von der Erukasäure mit Silberoxyd, Bleioxyd und mit Baryt, welche gaben:

	Silberoxydsalz			Bleioxydsalz		Barytsalz	
	Gefunden		Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
C^{44}	—	—	59,7	59,7	59,9	64,36	65,0
H^{41}	—	—	9,3	9,3	9,3	10,40	10,1
O^{5}	—	—	—	—	—	—	—
$\dot{r}$	26,0	25,7	26,0	25,28	25,26	18,9	18,8

eine andere Zusammensetzungsformel aus, nämlich = $C^{44}H^{41}O^{5} + \dot{H}$, worin das $\dot{H}$ durch eine andere Base ausgewechselt werden kann.

Der Theil der vorhin angeführten Pflastermasse, welcher sich in Aether auflöst, wurde nach dem Verdunsten des Aethers mit Salzsäure und Alkohol zersetzt, und aus der öläbnlichen Säure nach Gottlieb's Vorschrift ein Barytsalz bereitet. Nach 6—7 Umkrystallisirungen mit Alkohol wurde dieses Barytsalz constant und in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden					Berechnet
C^{58}	60,57	61,20	—	—	—	61,2
H^{56}	9,81	9,76	—	—	—	9,6
O^{4}	—	—	—	—	—	8,8
$\dot{B}a$	19,9	20,00	20,0	20,4	20,2	20,4

was der Formel $\dot{B}aC^{58}H^{56}O^{4}$ entspricht, wodurch es sich deutlich von dem Barytsalz der Oelsäure unterscheidet, dessen Formel = $\dot{B}aC^{56}H^{55}O^{5}$ ist, und welches 61,79 Procent Kohlenstoff, 9,4 Procent Wasserstoff und 21,9 Procent Baryt voraussetzt.

Das aus dem Samen des schwarzen Senfs, Sinapis nigra, ausgepresste Oel ist von Darby auf dieselbe Weise untersucht worden. Ausser der so eben

angeführten, der Oelsäure ähnlichen Säure, welche dieselbe ist wie die im weissen Senf, fand er darin ebenfalls die Erukasäure und Talgsäure. In den Barytsalzen aller dieser Säuren bestimmte er den Gehalt an Baryt quantitativ, und den talgsauren Baryt hat er vollständig analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{68}	60,68	60,95	61,08
H^{66}	10,10	10,50	9,90
O^{5}	—	—	—
$\dot{B}a$	22,99	—	22,96,

welches Resultat der Formel $\dot{B}aC^{68}H^{66}O^{5}$ entspricht. Der Schmelzpunkt dieser Säure wurde = 70° gefunden.

Zeller[1]) hat in einer Reihe von kleineren Abhandlungen seine Beobachtungen über gewisse Verhältnisse mitgetheilt, welche eine grosse Anzahl von flüchtigen Oelen characterisiren. Er hat sie in Betreff ihrer Farbe studirt, ihren Geruch, Geschmack, ihre Consistenz, ihr Verhalten gegen die atmosphärische Luft in der Wärme und Kälte, und ihr specifisches Gewicht angegeben (wobei er die Oele so zusammengestellt hat, wie sie von verschiedenen Pflanzenfamilien herstammen, und die Resultate hervorhebt, welche aus einer Vergleichung des niedrigsten und höchsten specifischen Gewichts von ein und demselben Oel sich ergeben; wobei er ferner die Beziehungen darlegt, welche unter den Oelen stattfinden, je nachdem sie aus Samen, Blumen, Blättern, Rinden

Flüchtige Oele.

1) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 1, 73, 153, 217, 281, 353, XIX,1, 65.

und Wurzeln der Pflanzen herstammen, und wobei er sich endlich über den Werth ausspricht, welcher dem specifischen Gewicht als Diagnose zur Unterscheidung der Oele zuerkannt werden kann). In diesen Abhandlungen giebt er ferner an, wie sich die Oele gegen Lackmuspapier, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure, ein Gemisch von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, eine Lösung von Kali in Alkohol, flüssiges kaustisches Ammoniak, und Sandelroth verhalten, und wie sich ihre Löslichkeit in Alkohol verhält. Endlich hat er die verschiedenen physikalischen und chemischen Charactere der aus verschiedenen Pflanzenfamilien herstammenden Oele zusammengestellt, ihre Verfälschungen studirt, die characteristischen Reactionen für die echten flüchtigen Oele verfolgt u. s. w.

Oxydation des Terpenthinöls. Schneider[1]) hat die flüchtigen Producte untersucht, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Terpenthinöl gebildet werden. Die Operation muss in einem geräumigen Gefässe ausgeführt werden, und sie giebt einerlei Resultat, ob die Säure concentrirt oder verdünnt und ob sie warm oder kalt darauf wirkt, in dem letzteren Falle ist nur eine längere Zeit dazu erforderlich. Zu einer vollständigen Oxydation sind 5 — 6 Theile concentrirter Salpetersäure auf 1 Theil Terpenthinöl erforderlich. — Die flüchtigen Producte wurden mit kohlensaurem Kali gesättigt, der Salpeter auskrystallisirt, und die Mutterlauge davon mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Das so erhaltene zweite Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, wodurch ein Nieder-

1) Wiener Acad. Berichte 1849. Nr. 337.

schlag gebildet wurde, aus dem sich allmälig, besonders in der Wärme, metallisches Silber abschied. Durch Behandeln des Silbersalzes mit grösseren und kleineren Mengen Wasser und Verdunsten der Lösungen zur Krystallisation, bekam Schneider Salze, welche in Folge des darin gefundenen Gehalts an Silberoxyd darlegten, dass Buttersäure, Metacetonsäure und Essigsäure bei der oxydirenden Einwirkung gebildet worden waren, und dass also bei dieser solche Säuren entstehen, welche in ihrem Hydratzustande nach der Formel $(C^2H^2)^nO^3$ zusammengesetzt sind. Bei der Krystallisation erhielt Schneider ausserdem das bereits bekannte Doppelsalz von metacetonsaurem und essigsaurem Silberoxyd und auch von metacetonsaurem und buttersaurem Silberoxyd. Schneider bemerkt, dass das essigsaure Silberoxyd, welches bei dieser Krystallisation anschoss, niemals in Nadeln krystallisirt sey, sondern in einer Form, welche der des metacetonsaurem Silberoxyds ähnlich ist.

Deville[1]) hat sich mit der Untersuchung des Terpenthinölhydrats oder des sogenannten Terpins beschäftigt. Die beste Bereitungsmethode des Terpins besteht nach ihm darin, dass man 4 Liter Terpenthinöl, 3 Liter 85procentigen Alkohol und 1 Liter Salpetersäure vermischt. Nach 4 — 6 Wochen haben sich dann schon 250 Grammen Terpin-Krystalle gebildet und abgesetzt, und diese vermehren sich darauf noch immer weiter. Citronenöl und Bergamottöl geben dasselbe Resultat, aber nicht das Oel aus Capaivabalsam. Essigsäure bringt unter denselben Umständen keine Terpin-Krystalle hervor, setzt man aber einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so bil- Terpin.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 80.

den sie sich. Deville vermuthet, dass die Krystalle, welche sich aus dem Terpenthinöl bei der Aufbewahrung in einem feuchtem Gefässe mit der Zeit bilden, so wie auch die Krystalle, welche sich durch den Einfluss von Essigsäure und Salpetersäure daraus bilden, von denen verschieden seyen, welche durch den blossen Einfluss von Salpetersäure und Alkohol aus Terpenthinöl gebildet werden, weil sie eine andere Krystallform haben, nachdem sie aus Alkohol krystallisirt worden sind.

Der Terpin schmilzt bei + 103 bis + 105°, aber er erstarrt nicht völlig wieder beim Erkalten, sondern er bleibt weich. 100 Theile von 85procentigem Alkohol lösen 14,49 Theile Terpin bei + 10° auf. Bei der Analyse fand Deville die von Wiggers und List früher angegebene Zusammensetzungsformel = $C^{20}H^{22}O^{6}$ dafür bestätigt. Eben so fand er auch, wie diese, den geschmolzenen Terpin, welchen er Terpenthinbihydrat nennt, nach der Formel $C^{20}H^{20}O^{4}$ zusammengesetzt. Der Dampf des geschmolzenen Terpins hat nach seinen Versuchen 6,257 specifisches Gewicht, während eine Berechnung nach der Formel die Zahl 6,01 giebt. Er kocht bei + 250° und verflüchtigt sich ohne Rückstand.

Behandelt man den geschmolzenen Terpin mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man ein farbloses Oel, welches durch Rectification in zwei Oele von ungleicher Flüchtigkeit getheilt werden kann,
Terpen, Colophen. nämlich in *Terpen* = $C^{20}H^{16}$, welches in niedrigerer Temperatur kocht und dünnflüssig ist, und in *Colophen* = $C^{40}H^{32}$, welches dickflüssiger ist und in höherer Temperatur siedet, und welches einen Dichroismus besitzt, in Folge dessen es zuweilen blau und zuweilen farblos erscheint. Die Phosphorsäure ver-

hält sich gegen Terpenthinöl und Citronenöl eben so, wie gegen Terpin, und sie bildet damit ebenfalls Terpen und Colophen.

Behandelt man irgend ein der Hydrate von Terpenthinöl, d. h. wasserhaltigen oder wasserfreien Terpin, mit Chlorwasserstoffsäuregas, so scheidet sich Wasser ab, und man erhält eine campherähnliche Masse, welche von dem festen Terpenthincampher verschieden ist, aber dagegen ist sie dem ähnlich, welche aus Citronenöl mit Chlorwasserstoffsäure erhalten wird. Sie wurde nämlich zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{10}	57,2	57,7	—	57,2
H^{9}	8,7	8,8	—	8,6
Cl	34,1	33,7	34,4	34,2,

was mit der Formel $C^{10}H^{9}Cl$ übereinstimmt. Sie schmilzt bei + 44° und giebt dann beim stärkeren Erhitzen Chlorwasserstoff ab. Behandelt man diesen Körper in niedriger Temperatur mit Kalium, so erhält man ein farbloses Oel, welches wie Citronenöl riecht; geschieht aber diese Behandlung in höherer Temperatur, so riecht das gebildete Product nach Citren oder dem Körper, welcher durch Behandlung des Citronenöls mit Kalk erhalten wird. Bei der Analyse des so gebildeten Products wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{10}	88,04	88,24
H^{8}	11,82	11,76
Verlust	0,14	

was mit der Formel $C^{10}H^{8}$ übereinstimmt.

Das Terpenthinöl verwandelt sich nicht völlig in Terpin, selbst wenn man es mehrere Jahre lang mit

einem Gemisch von Salpetersäure und Alkohol behandelt. Erhitzt man das über dem Gemisch von Alkohol und Salpetersäure dickflüssig gewordene und gefärbte Oel bis zu + 220°, so geht zuerst Wasser weg, darauf Terpenthinöl und zuletzt ein eigenthümliches Liquidum, welches in Folge der damit ausgeführten Analyse ein unreines Terpenthinölhydrat zu seyn scheint.

Oel im Elemi. Deville hat bei dieser Gelegenheit auch die Zahlenwerthe zu den Angaben vorgelegt, welche er früher [1]) über die allgemeinen Resultate bei dem Oel des Elemiharzes mitgetheilt hatte.

Gomaröl und Gomarharz. Deville giebt endlich Nachrichten über ein Harz, welches *Gomarharz* genannt wird, und welches von der auf den antillischen Inseln vorkommenden Bursera gummifera gewonnen wird. Dieses Harz ist fest und trocken, und nur im Innern noch etwas weich. Es ist weiss, krystallinisch, riecht wie ein Gemisch von Terpenthin und Elemi, aber es ist weniger schmelzbar und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Körner. Bei der Destillation mit Wasser giebt es 4,7 Procent von einem gelbgefärbten Oel, welches rein erhalten wird, wenn man es längere Zeit mit Kalihydrat und Kalium in Berührung lässt und dann rectificirt. Es ist farblos, und wurde bei der Analyse nach der Formel $C^{20}H^{16}$ zusammengesetzt gefunden. Das specifische Gewicht des Gases davon fand er = 4,7, während eine Berechnung die Zahl 4,76 dafür giebt. Durch Behandlung dieses Oels mit Chlorwasserstoffsäuregas bekam Deville ein Product, welches aus einem flüssigen und einem festen campherähnlichen Körper gemengt war. Der letztere konnte nach dem

1) Compt. rend. XII, 184. Jahresb. XX, 286.

Auspressen zwischen Löschpapier in weissen glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden, deren Zusammensetzung mit dem Körper übereinstimmte, welcher aus Citronenöl erhalten wird, nämlich = $C^{10}H^{9}Cl$.

Wagner[1]) hat bemerkt, dass wenn man Leberthran mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, das gebildete Product mit kohlensaurem Kali sättigt und erhitzt, sich ein dem Rautenöl ähnlicher Geruch entwickelt. Von dem auf diese Weise gebildeten Oele konnte er sich zwar keine für eine Analyse hinreichende Menge verschaffen, aber er giebt doch an, dass das Oel eine gelbe Farbe hat, leichter als Wasser ist, und bei + 300° siedet, und er glaubt, dass dasselbe im Leberthran fertig gebildet enthalten sey und nicht erst durch eine zersetzende Einwirkung von Schwefelsäure daraus hervorgebracht worden wäre. Diese Ansicht stützt er auf den Umstand, dass er unter den flüchtigen fetten Säuren auch Buttersäure und Caprinsäure gefunden habe, welche bei der Behandlung des Leberthrans erhalten werden, und dass das Rautenöl als der Aldehyd der Caprinsäure betrachtet werden könne, woraus man sich erklären kann, dass es nicht ein secundäres Product der Metamorphose des Leberthrans zu seyn braucht. Rautenöl.

Winckler[2]) hat einige von ihm angestellte Versuche mitgetheilt, um aus frischer Meerrettigwurzel ein scharfes flüchtiges Oel darzustellen. Ausserdem hat er folgende Kriterien für das Vorhandenseyn von Myronsäure in der Meerrettigwurzel angegeben: Die Masse, welche nach der Behandlung der Wurzel mit absolutem Alkohol zurückbleibt, enthält Zucker und Flüchtiges Oel in der Meerrettigwurzel.

1) Journ. für pract. Chemie XLVI, 155.
2) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 96.

Myronsäure, und der Zucker kann nicht anders als durch Gährung davon getrennt werden. Nach der Behandlung dieser Masse mit Wasser vermischt man daher die Lösung mit gut ausgewaschener Hefe, worauf die Gährung dann bald eintritt und fortdauert, bis aller Zucker zerstört worden ist. Beim Verdunsten der dann filtrirten Flüssigkeit bleibt eine braungelbe, syrupartige Masse zurück, welche bitter schmeckt, sauer reagirt, und mit Myrosin in kurzer Zeit eine Menge von scharfem Oel entwickelt, und welche beim Verbrennen kohlensaures Kali zurücklässt. Wird sie mit Salpetersäure oxydirt, so kann man darauf mit Chlorbarium vielen schwefelsauren Baryt ausfällen. Aus diesen Versuchen zieht Winckler den Schluss, dass in diesem Wasserextract myronsaures Kali enthalten sey.

Furfurol. Döbereiner[1]) theilt einige von ihm mit dem Furfurol angestellte Versuche mit, welche zwar in der Hauptsache nur Bestätigungen der bisher über diesen Körper gemachten Angaben sind, aber er empfiehlt als eine Zugabe zu dem Bekannten, dass man bei der Darstellung des aus dem Thierfurfurol entstehenden Körpers = $C^{18}H^{8}O^{4}$ (Jahresbericht XXIX, 390) ihn nicht mit Alkohol krystallisiren, sondern nach der ursprünglichen Krystallisation nur mit Wasser abspülen und in der Luft trocknen solle, weil er bei der Umkrystallisirung niemals wieder so schön erhalten werde, wie das erste Mal. Ausserdem vermuthet er, dass dieser letztere Körper durch Behandlung mit Ammoniak ein Amid von eigenthümlichen Eigenschaften bilden könne.

Imperatoriaöl Hirzel[2]) hat einige Versuche mit dem Impera-

1) Journ. für pract. Chem. XLVI, 167.
2) Das. S. 292.

toriaöl angestellt, welches er durch Destillation der Wurzel von Imperatoria Ostruthium mit Wasser dazu darstellte. Es schied sich dabei auf der Oberfläche des überdestillirenden Wassers ab, wiewohl auch dieses Wasser etwas davon auflöste, weshalb er dieses mit Aether schüttelte, welcher das Oel auszog und dann bei der Abdestillation zurückliess, welches aber sehr dunkelbraun gefärbt war. Das Oel wurde durch Rectification gereinigt, wobei es eine dicke theerartige Masse zurückliess, während ein farbenloses, wasserklares, dünnflüssiges und aromatisch riechendes Oel überging, welches einen brennenden Geschmack besass, und bei + 170° anfing zu kochen, wiewohl der Siedepunkt darauf immer höher stieg. Hirzel hat das gereinigte Oel und die davon zwischen + 170 und 180° und zwischen + 200 und + 220° überdestillirenden Portionen analysirt, und er hat dabei folgende Resultate erhalten:

	Gereinigtes Oel.		170—180°	200—220°	
Kohlenstoff	85,57	84,80	85,06	81,43	81,74
Wasserstoff	11,45	11,38	11,50	11,32	11,27
Sauerstoff	2,98	3,82	3,45	7,25	6,99,

nach welchen Resultaten er der Ansicht ist, dass das ursprüngliche Oel im gereinigten Zustande mit der Formel $C^{40}H^{55}O$, und das zwischen + 200° und 220° davon überdestillirende Oel mit der Formel $C^{50}H^{26}O^{2}$ ausgedrückt werde, welche dann auf Procente berechnet geben:

	$C^{40}H^{55}O$	$C^{50}H^{26}O^{2}$
Kohlenstoff	85,41	81,08
Wasserstoff	11,74	11,71
Sauerstoff	2,85	7,21

Wird das Imperatoriaöl mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so geht eine farblose, wasserklare,

rosmarinähnlich riechende und aromatisch schmeckende Flüssigkeit über, welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{10}	87,76	88,23
H^{8}	11,76	11,77,

wonach er sie mit der Formel $C^{10}H^{8}$ repräsentirt. Und wird dieser Kohlenwasserstoff mit Chlorwasserstoffsäuregas behandelt, bis er davon nichts mehr absorbirt, so erhält man eine rothgelbe Flüssigkeit, die nach der Destillation mit Wasser und Entwässerung mit Chlorcalcium gewürzhaft riecht und schmeckt, und welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{50}	74,98	75,00
H^{25}	19,86	10,42
Cl	13,28	14,58,

so dass sie durch die Formel $C^{50}H^{25}Cl$ ausgedrückt wird.

Leitet man Chlorgas in das Imperatoriaöl, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäuregas, und man erhält unter starker Entwickelung von Wärme dabei eine gelbe dicke Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist. Ebenso verhält sich Brom dagegen.

Oenol (Mesitilol) und dessen Derivate.

Hoffmann[1]) hat Kane's Mesitylen (Oenol Berz., Mesitilol Hoffm.) einer genaueren Prüfung unterworfen. Bekanntlich war man anfangs der Ansicht, dass er durch die Formel $C^{5}H^{2}$ ausgedrückt werde, welche Formel dann später in $C^{6}H^{4}$ verwandelt wurde in Folge der Chlor- Brom- und Nitroverbindungen, welche dieser Körper bilden kann, wiewohl man glaubte,

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 121.

dass alle diese Verbindungen einen eignen Kohlenwasserstoff enthielten, den man Pteleyl nannte. Cahours Bestimmung des specifischen Gewichts vom Oenylgas veranlasste jedoch nachher die Annahme der Formel $C^{12}H^{8}$ dafür, und der Formel = $C^{12}H^{6}Cl$ für das Product, welches durch Behandlung des Oenols mit Chlor gebildet wird. Kane's Beobachtung, dass das Oenol bei + 135° siedet, rief denn ein Misstrauen zu dieser Formel herbei, indem man sich erinnerte, dass Benzol (Benzin Berz.) bei + 80° siedet, und dass ein höherer Wasserstoffgehalt den Siedepunkt vielmehr zu erniedrigen pflegt. Inzwischen giebt Hoffmann an, dass dieser Siedepunkt noch höher sey, und dass er nach mehrfachen Rectificationen selbst zwischen + 155° und + 160° falle. Dadurch, dass er Brom tropfenweise zu Oenol in der Kälte und auf die Weise setzte, dass das Oenol immer im Ueberschuss blieb, bekam er eine krystallinische Masse, welche durch Wasser sehr leicht von Bromwasserstoffsäure gereinigt werden konnte, und welche durch Umkrystallisation rein und in weissen Nadeln angeschossen erhalten wurde. Die auf diese Weise gebildete Verbindung nennt Hoffmann *Tribrommesitilol* (in Folge seiner Ansicht, dass das Oenol der Formel $C^{18}H^{12}$ entspreche, worüber nachher berichtet werden soll). Sie lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen und wird im Sieden nicht durch Kali oder Ammoniak angegriffen. Bei der Analyse fand er die von Cahours schon früher dafür angegebene Zusammensetzung bestätigt, welche sich mit der Formel $C^{18}H^{9}Br^{3}$ ausdrücken lässt.

Durch Behandlung des Oenols mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure oder mit rauchender Salpetersäure hatte schon Cahours eine

krystallisirte Verbindung erhalten, welche durch Umkrystallisiren mit Alkohol oder durch Sublimation in fast silberglänzenden Krystallen erhalten werden kann. Hoffmann empfiehlt die Umkrystallisation mit Aceton (Oenyl-Alkohol Berz.) auszuführen, weil sie darin weit leichter löslich ist als in Alkohol und in Aether. Er bestätigt ferner durch seine Analyse die schon von Cahours dafür gefundene Zusammensetzung, aber er giebt dafür nach Substitutions-Ansichten eine andere Formel, nämlich $C^{18}\frac{H^{9}}{\ddot{N}^{5}}$, und er nennt sie *Trinitromesitilol*. Behandelt man dagegen das Oenol mit einer mittelmässig starken Salpetersäure, so erhält man eine andere Stickstoffverbindung in feinen, zuweilen zolllangen Nadeln, welche sich nach dem Waschen mit Wasser weit leichter, als die vorhergehende, in Alkohol auflöst, wiewohl sie derselben im äusseren Ansehen und in Betreff der Eigenschaft, dass sie sublimirt werden kann, sehr ähnlich ist. Nach den Bestimmungen des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff darin entspricht sie der Formel $C^{16}H^{10}N^{2}O^{8}$, welcher aber Hoffmann die Gestalt von $C^{18}\frac{H^{10}}{\ddot{N}^{2}}$ giebt und den Namen *Dinitromesitilol*. Diese Verbindung ist es, woraus Maule das Nitromesidin (S. 331) dargestellt hat. Auch ist es hauptsächlich dieses sogenannte Dinitromesitilol, worauf Hoffmann seine Annahme stützt, dass die Formel für das Oenol = $C^{18}H^{12}$ sey, wobei er, wie wir gesehen haben, der Substitutions-Theorie in so fern ein völliges Stimmrecht einräumt, dass er 2 Doppelatome Wasserstoff durch 2 Atome $\ddot{N}$ substituirt annimmt. Inzwischen stimmt auch diese Formel nicht mit der

Beobachtung überein, welche man in Betreff der specifischen Gewichte für alle bis jetzt mit grösserer Genauigkeit untersuchten Kohlenwasserstoffe gemacht hat, dass 1 Atom Kohlenwasserstoff 4 Volumen Dampf entspricht, denn in dem hier in Rede stehenden Fall würde, zufolge Cahours' Bestimmung des specifischen Gewichts von Oenylgas, 1 Atom von diesem 6 Volumen Dampf entsprechen. Ich will meinerseits über die Formeln für die durch Einwirkung von Salpetersäure aus dem Oenol hervorgebrachten Stickstoff-Derivate keine neue Hypothesen aufstellen, da sie, mit Ausnahme der Verwandlung des Dinitromesitilols in Nitromesidin, noch nicht genau studirt worden sind, aber ich glaube doch, dass diese Formeln in Zukunft wesentlich umgeändert werden müssen, weshalb die hier angegebenen bis auf Weiteres als nur empirische Ausdrücke angesehen werden mögen. Eine Bestätigung der Formel $C^{18}H^{12}$ für das Oenol, die sich aber nur auf eine Substitutions-Ansicht stützt, hat Hoffmann in der Bildung und Zusammensetzung einer von ihm entdeckten und *Mesitilol-Schwefelsäure* genannten Verbindung zu finden geglaubt. Behandelt man nämlich das Oenol mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, so bildet sich eine rothbraune Flüssigkeit, welche, wenn man sie der Luft aussetzt, krystallinisch wird, und welche, wenn man sie mit Wasser verdünnt, dann mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, filtrirt und verdunstet, ein Bleisalz giebt, welches in Wasser und in Alkohol äusserst leicht löslich ist, und welches nach der Entfärbung mit Thierkohle in weissen Nadeln anschiesst, die bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden		Berechnet
Pb	33,95	34,15	34,22
C^{18}	35,66	—	35,69
H^{11}	3,81	—	3,63
S^{2}	—	—	10,58
O^{6}	—	—	15,08

Dieses Salz, welches jedoch völlig den Salzen der Cumidschwefelsäure und Benzidschwefelsäure entspricht, darin nämlich, dass auch bei der Bildung dieser Säuren 1 Doppelatom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff aus dem Cumin oder Benzin austreten, repräsentirt Hoffmann mit der Formel $\dot{Pb}\bar{\bar{S}} + C^{18}{}^{H^{11}}_{S}$, welche andeutet, dass darin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Atom schweflige Säure ersetzt worden ist. Die Zusammensetzung der Säure selbst, welche $\dot{H}\bar{\bar{S}}$ + $C^{18}H^{11}SO^{2}$ zu seyn scheint, ist also vollkommen der von der Cumidschwefelsäure [1]) und von der Retinylschwefelsäure [2]) gleich, aber in wie weit sie mit einer derselben identisch ist, erhellt noch nicht aus den Untersuchungen, welche bis jetzt mit allen diesen Säuren angestellt worden sind.

Schwefelcyanbenzoyl und dessen Zersetzung.

Quadrat [3]) giebt an, dass wenn man Bittermandelöl mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak vermischt, sich zwei Schichten bilden, in deren unterer alles Bittermandelöl enthalten ist. Die obere Schicht färbt sich jedoch allmälig durch ihre ganze Masse hindurch roth, und setzt an ihrer Oberfläche ein gelbes Harz ab, und dieses geht besonders rasch vor sich, wenn man die rothe Flüssigkeit mit einer Säure versetzt,

1) Jahresb. XXII, 308.
2) Das. S. 511.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 13.

wodurch sich der gelbe Körper unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff abscheidet. In der unteren Schicht setzen sich nach 2—3 Tagen Krystalle ab; lässt man aber diese längere Zeit in der Flüssigkeit liegen, so verschwinden sie allmälig wieder. Nach dem Pressen zwischen Löschpapier und Waschen mit Aether sind die Krystalle farblos und prismatisch, dem grössten Theil nach aber Körner. Diese Krystalle lösen sich, wiewohl nicht ohne Zersetzung in Alkohol und in Aether auf, und aus der Aetherlösung setzen sich dann nadelförmige Krystalle ab, und in der Luft färben sie sich gelb. Die Krystalle wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{16}	65,12	65,10	65,30
H^5(Verlust)	3,87	—	3,40
N	9,40	—	9,52
S^2	21,88	21,61	21,77

welche Zusammensetzung Quadrat mit der Formel $C^{16}H^5NS^2$ ausdrückt. Der Körper kann aber danach als die Schwefelcyanverbindung des Benzoyls angesehen werden, so dass man also der Formel die Gestalt von $C^{14}H^5 + C^2NS^2$ geben muss, und daher nennt er diese Verbindung Schwefelcyanbenzoyl, indem er das Benzoyl der Formel $C^{14}H^5$ entsprechend betrachtet. Diese Ansicht findet er durch die Eigenschaft der Verbindung unterstützt, dass ihre Lösung durch Eisenchlorid blutroth gefärbt wird, und dass sie bei der Destillation damit eine ölartige Flüssigkeit liefert, welche Bittermandelöl ist. Die Zersetzung geschieht dann nach folgender Vorstellung:

$$3C^{14}H^5\ddot{C}y + FeCl^3 + 6\dot{H} = Fe\ddot{C}y^3 + 3HCl + 3C^{14}H^5O^2.$$

Kocht man das Schwefelcyanbenzoyl mit wasser

freiem Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit gelb unter Entwickelung von Ammoniumsulfhydrat und Kohlensäure. Aus der Flüssigkeit schiessen darauf beim Erkalten weisse Blätter an, welche durch Waschen mit absolutem Alkohol gereinigt bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{56}	71,80	71,53	71,80
H^{24}	5,20	5,30	5,13
N^{2}	5,90	5,80	5,98
S^{5}	17,77	17,49	17,10,

in Folge dessen Quadrat die Bildung derselben durch folgende Vorstellung erklärt:

$$4(C^{16}H^{5}NS^{2} + 12\dot{H} + 4O = C^{56}H^{24}N^{2}S^{5} + NH^{3}$$
$$+ 2HS + 8\ddot{C} + S,$$

mit der Bemerkung, dass $C^{56}H^{24}N^{2}O^{5}$ wiederum selbst zusammengesetzt sey aus $2(C^{14}H^{5} + NH^{2}S) + 2(C^{14}H^{5}) + S$, wovon das $C^{14}H^{5} + NH^{2}S$ ein Benzamid ist, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wäre.

Vermischt man eine warme Lösung von Schwefelcyanbenzoyl in 40procentigem Alkohol mit ein wenig kaustischem Ammoniak und darauf mit Wasser, so setzt sich beim Erkalten ein krystallinisches Pulver daraus ab, welches nur schwierig von der Mutterlauge gereinigt werden kann, welches in Wasser unlöslich ist und welches sich beim Auflösen in Alkohol zersetzt, so dass es nicht umkrystallisirt werden kann. Bei der Analyse wurden Resultate erhalten, wonach die Zusammensetzung ziemlich durch die Formel $C^{36}H^{26}H^{2}S^{2}$ ausgedrückt werden kann.

Das Schwefelcyanbenzoyl fängt schon bei + 100° an zersetzt zu werden. Bei + 120° gehen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak weg, während Bittermandelöl überdestillirt. Bei + 150° hört alle Gasentwi-

ckelung auf, und bei + 210° bis 220° kommt die schmelzende Masse ins Sieden, wobei sich im Retortenhalse eine Masse absetzt, die in feinen Nadeln krystallisirt. Unterbricht man die Operation bei dieser Temperatur, so bleibt in der Retorte eine gelbe harzähnliche Masse, in welcher nadelförmige Krystalle vertheilt sind, und welche durch Behandeln mit 40 procentigem Alkohol in einen darin löslichen und in einen darin unlöslichen Körper zersetzt werden. Der unlösliche Körper ist krystallinisch und löst sich wenig in Alkohol. Er zersetzt sich nicht bei + 100°, verändert sich nicht durch Salpetersäure, und er wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{15}	82,54	82,51	82,57
H^{5}	5,26	4,99	4,59
N	12,53	—	12,85.

Quadrat stellt dafür die Formel $C^{15}H^{5}N$ auf, indem er beiläufig auf die grosse Aehnlichkeit mit Laurent's[1]) Benzoylazotid = $C^{14}H^{5}N$ aufmerksam macht, welches sich durch 1 Atom Kohlenstoff weniger unterscheidet.

Scharling[2]) hat einige natürliche Balsame mit kaustischem Kali behandelt. Vermischt man 1 Theil Perubalsam mit 2—3 Theilen Kalilauge von 1,3 specifischem Gewicht, und destillirt man das Gemisch, nachdem es 24 Stunden lang ruhig gestanden hat, so gehen ausser Wasser zwei Flüssigkeiten über, von denen eine leichter und die andere schwerer als Wasser ist. Nach dem Trocknen und Rectificiren stellte sich die leichtere Flüssigkeit als Peruvin und die

Harze. Balsame mit Kalihydrat.

1) Jahresb. XXV, 635.
2) Oversigt af Kjobenhavns Vet. Selsk. Forhandl. 1849, p. 9.

schwerere als zimmetsaures Aethyloxyd heraus. Durch Behandlung mit pulverisirtem Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff fand Scharling, dass beide Flüssigkeiten, aber jede für sich, die Bildung von Kalium-Aethyloxysulfocarbonat (Xanthogensaurem Kali Zeise) veranlassen, und er giebt dabei an, dass in der Bildung desselben auf die angeführte Weise ein allgemeiner Character der zusammengesetzten Aetherarten bestehe. Da in dem Destillate, welches durch Erhitzen der Kali-haltigen Flüssigkeit erhalten wird, aus welcher sich das Cinnamein abgesetzt hat, wenn man Perubalsam in der Kälte mit Kalilauge behandelt, kein Zimmetsäure-Aether entdeckt werden konnte, und da auch bei der Destillation des Perubalsams mit Wasser kein Zimmetsäure-Aether erhalten wird, während in dem letzteren Falle, gleichwie wenn man den Perubalsam der trocknen Destillation unterwirft, dagegen viel Zimmetsäure erhalten wird, so zieht Scharling daraus den Schluss, dass der Perubalsam keinen Zimmetsäure-Aether fertig gebildet enthalte, sondern dass er durch die Einwirkung des Kali's in der Destillationswärme gebildet werde. Was die Natur des Peruvins anbetrifft, so giebt Scharling an, dass dieser Körper nichts anderes sey als die Aetherart einer neuen Säure, wie folgende Vorstellung ausweist:

$$2C^{18}H^{12}O^{2} = C^{4}H^{5}O + C^{32}H^{19}O^{3}.$$

Behandelt man den flüssigen Storax mit Kalihydrat unter denselben Umständen, wie den Perubalsam, so erhält man ebenfalls eine Aetherart, aber dagegen ist dieses nicht mit Copaivabalsam der Fall. Venetianischer Terpenthin scheint von Kalihydrat keine Einwirkung zu erleiden, setzt man aber nachher Schwefelkohlenstoff hinzu, so erhält man durch Umschütteln eine Salzmasse, welche dem Kaliumsulfo-

carbonat sehr ähnlich ist. Scharling erwähnt bei dieser Gelegenheit, dass das Terpenthinöl gewisse Verschiedenheiten zeige, je nachdem es aus gewöhnlichem oder aus venetianischem Terpenthin erhalten worden sey.

Styracin.

Toël[1]) hat sich mit der Untersuchung des Styracins beschäftigt. Er stellte diesen Körper dazu auf die Weise dar, dass er Storax liquidus mit kohlensaurem Natron destillirte, wodurch Zimmetsäure und Styrol als Nebenproducte erhalten wurden. Aus dem Rückstande wurde das zimmetsaure Natron mit Wasser ausgezogen, und die getrocknete Harzmasse dann mit kaltem Alkohol macerirt, welche den grössten Theil des gefärbten harzähnlichen Körpers auflöste und das Styracin zurückliess, welches dann durch Umkrystallisiren mit einem Gemisch von Alkohol und Aether völlig gereinigt wurde. Es bildet dann lange, farblose, büschelförmig vereinigte Prismen, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Es schmilzt bei + 44° und bleibt darauf beim Erkalten lange Zeit amorph, erstarrt jedoch, wenn man es mit einem spitzen Körper berührt. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{60}	82,56	82,57	82,61	82,15	82,60
H^{28}	6,12	6,49	6,36	6,16	6,40
O^{6}	11,32	10,94	11,03	11,69	11,00,

was am einfachsten mit der Formel $C^{30}H^{14}O^{5}$ ausgedrückt werden kann, aber Toël ist besonders wegen des Verhaltens zu Kali der Meinung, dass es durch die Formel $C^{60}H^{28}O^{6}$ repräsentirt werden müsse.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 1.

Styron. **Toel** giebt an, dass er bei der Wiederholung von **Simon's** Versuchen nicht das von diesem Chemiker dargestellte Styracon [1]) habe erhalten können, sondern dass er dafür einen anderen krystallisirenden Körper bekommen habe, welchen er Styron nennt. Wird das Styracin mit starker Kalilauge destillirt, so wirken sie erst in höherer Temperatur auf einander ein, indem sich dann zimmetsaures Kali bildet, während ein milchiges Destillat übergeht, aus dem sich das Styron in feinen Krystallnadeln absetzt, wenn man es ruhig stehen lässt. Das davon abgeschiedene Wasser enthält ebenfalls Styron, welches daraus durch Kochsalz oder durch Aether ausgezogen werden kann. Das Styron bildet lange, dünne, seideglänzende Nadeln, riecht angenehm nach Hyacinthen, schmilzt bei + 33°, verflüchtigt sich unverändert in höherer Temperatur, löst sich ziemlich in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Styrol, flüchtigen und fetten Oelen. Die in der Wärme gesättigte Lösung desselben in Wasser wird beim Erkalten milchig, indem sich eine Menge von kleinen Oeltropfen daraus abscheidet, die sich aber bald nachher in Krystalle verwandeln. Behandelt man das Styron mit Braunstein und Schwefelsäure, so erhält man Bittermandelöl, gleichwie dieses der Fall ist mit Styracin, wenn man es eben so behandelt. Das Styron wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{42}	79,81	80,61	80,17	80,03
H^{25}	7,63	7,62	7,68	7,28
O^{5}	12,56	11,77	12,15	12,69,

was **Toel** mit der Formel $C^{42}H^{25}O^{5}$ ausdrückt, und er betrachtet daher das Styracin als eine, den natürli-

1) Jahresb. XX, 466.

chen Fettarten analoge Verbindung, welche aus Zimmetsäure und einem Körper besteht, der nach der Formel $C^{42}H^{21}O^{5}$ zusammengesetzt ist, wie folgende Vorstellung darlegt:

$$C^{60}H^{28}O^{6} = C^{18}H^{7}O^{5} + C^{42}H^{21}O^{5}$$

Styracin Zimmetsäure Styryloxyd,

und welchen er deshalb *Styryloxyd* nennt, welcher basische Körper bei seiner Abscheidung 2 Atome Wasser bindet und damit in Styron übergeht. Styryloxyd.

Lässt man *Chlor* auf *Styracin* einwirken, zuletzt bei + 100°, so erhält man eine dickflüssige Masse, das *Chlorstyracin*, welche gelb und zähe ist, einen scharfen Geschmack und einen dem Copaivabalsam ähnlichen Geruch besitzt. Das Chlorstyracin ist unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol und Aether, und scheidet sich daraus beim Erkalten im amorphen Zustande wieder ab. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus: Chlorstyracin.

	Gefunden		Berechnet
C^{60}	53,64	—	53,19
H^{21}	—	—	3,09
Cl^{7}	35,40	35,60	36,62
O^{6}	—	—	7,10,

was Toel mit der Formel $C^{60}H^{21}Cl^{7}O^{6}$ ausdrückt, mit dem Hinzufügen, dass es als eine Verbindung von 1 Atom Chlorzimmetsäure und 1 Atom Chlorstyryloxyd betrachtet werden könne:

$$C^{60}H^{21}Cl^{7}O^{5} = C^{18}H^{6}ClO^{5} + C^{42}H^{15}Cl^{6}O^{5}$$

Chlorstyracin Chlorzimmetsäure Chlorstyryloxyd.

Behandelt man eine *Lösung von Chlorstyracin in Alkohol mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol*, so bildet sich ein chlorhaltiger ölartiger Körper, und ausserdem chlorzimmetsaures Kali und Chlorkalium, welche letzteren allmälig auskrystallisiren. Wird das Chlorzimmetsäure.

auskrystallisirte Salz mit Spiritus gewaschen, ausgepresst, in siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt, so schiesst beim Erkalten die *Chlorzimmetsäure* daraus an. Nach dem Umkrystallisiren bildet diese Säure lange, glänzende Nadeln. Sie reagirt sauer, ist geruchlos, schmilzt bei + 132°, und sublimirt sich in höherer Temperatur. Sie löst sich wenig in kaltem aber reichlich in siedendem Wasser, und wird dabei die Säure im Ueberschuss angewandt, so schmilzt der ungelöste Theil davon zu einem Oel. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Die freie Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{18}	59,43	59,27	59,33
H^{7}	3,96	4,12	3,82
Cl	19,00	—	19,41
O^{4}	—	—	17,54

$= C^{18}H^{7}ClO^{4}$. Das *Kalisalz* dieser Säure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, und das *Ammoniumoxydsalz* in Nadeln. Das Barytsalz schlägt sich als ein weisses Pulver nieder, wenn man die Lösung des Ammoniumoxydsalzes mit Chlorbarium zersetzt. Es löst sich in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Blättern daraus wieder ab. Nach den quantitativen Bestimmungen des Gehalts an C, H, Cl, $\dot{B}a$ und $\dot{H}$ darin ist es nach der Formel $\dot{B}aC^{18}H^{6}ClO^{3} + \dot{H}$ zusammengesetzt. Das in dieser Formel angezeigte Wasseratom geht daraus bei + 110° weg, worauf das Salz bis zu + 270° nichts an Gewicht verliert. Das *Kalksalz* ist dem Ammoniumoxydsalz ähnlich, aber es ist schwer löslich. Das *Silberoxydsalz* wird, durch doppelte Zersetzung gebildet, in feinen Nadeln erhal-

ten. und es zeigte bei der Analyse einen Gehalt an 40,03 Procent Åg, welcher einem Atomgewicht von 2172 für die wasserfreie Säure entspricht, während das nach der Formel berechnete Atomgewicht = 2176,32 ist.

Die hier erwähnte Chlorzimmetsäure unterscheidet sich wesentlich von dem Product, welches Stenhouse[1]) durch Behandeln der Zimmetsäure mit Chlorkalk hervorgebracht hat. Aber dagegen scheint das ölartige Product, welches bei der Behandlung des Chlorstyracins mit Kali in dem Alkohol aufgelöst bleibt, dem von Stenhouse dargestellten Körper sehr ähnlich zu seyn. Durch vorsichtiges Verdunsten kann der grössere Theil des Alkohols entfernt werden, und Wasser scheidet dann einen braunen ölartigen Körper ab, welcher zu Boden sinkt. Wird dieser Körper mit Wasser destillirt, so bekommt man ihn zwar ziemlich farblos, aber er färbt sich in der Luft bald wieder braun. Er besitzt einen eigenthümlichen Geruch und einen scharfen Geschmack, löst sich bedeutend in Wasser, und verbrennt mit grünlicher Flamme.

Strecker[2]) glaubt jedoch gefunden zu haben, dass Toel's Untersuchungen nach anderen Ansichten aufgefasst werden können. Indem er für das Styron die Formel $C^{18}H^{10}O^{2}$ aufstellt, glaubt er, dass das Styracin mit der Formel $C^{56}H^{16}O^{4}$ repräsentirt werden müsse, und dass es aus diesen dann auf folgende Weise gebildet werde:

$$C^{56}H^{16}O^{4} + 2\dot{H} = C^{18}H^{8}O^{4} + C^{18}H^{10}O^{2}$$

Styracin Zimmetsäurehydrat. Styron.

1) Jahresb. XXVI, 454.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 10.

In dieser Beziehung würde das Styron in demselben Verhältnisse zu der Zimmetsäure stehen, wie der Alkohol zu der Essigsäure, denn

$$C^{18}H^{10}O^{2} - H^{2} + O^{2} = C^{18}H^{8}O^{4}$$

Styron — Zimmetsäurehydrat

$$C^{4}H^{6}O^{2} - H^{2} + O^{2} = C^{4}H^{4}O^{4}$$

Alkohol — Essigsäurehydrat.

Die Formel des Chlorstyracins würde dann ferner $= C^{36}H^{12}Cl^{4}O^{4}$ werden, und nach diesen Formeln hätten dann die hier aufgeführten Körper die folgende procentische Zusammensetzung:

	Styron	Styracin	Chlorstyracin
Kohlenstoff	80,62	81,85	53,79
Wasserstoff	7,45	6,02	3,00
Sauerstoff	11,93	12,13	7,94
Chlor	—	—	35,27

Natürlicherweise können diese Ansichten von Strecker nicht eher angenommen werden, als bis weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt worden sind.

Tolubalsam. E. Kopp [1]) hat jetzt die erforderlichen Zahlenwerthe in Betreff seiner Untersuchung über den Tolubalsam publicirt, aus welcher schon im Jahresberichte XXVIII, 400 ein Auszug mitgetheilt worden ist. Er hat ferner das Verhalten der Salpetersäure gegen die im Tolubalsam vorkommenden Harze untersucht und gefunden, dass wenn man 1 Theil Tolubalsam mit 4 Theilen Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke destillirt, Bittermandelöl, Cyanwasserstoffsäure und Benzoesäure übergehen, während ein festes und verwandeltes Harz, eine rothgelbe Flüssigkeit und ein festes gelbes Product in Gestalt von flockigen war-

1) Revue industr. XXXIV, 145.

zenähnlichen Körnern in der Retorte zurückbleiben. Dieser letztere Körper geht, wenn man ihn mit etwas mehr Salpetersäure weiter behandelt, in einen gelben Körper über, welcher nichts anderes ist, als eine mit Harz verunreinigte Benzoesäure, die nur durch Sublimation von dem Harz befreit werden kann, aber in Folge welcher Verunreinigung die Benzoesäure sowohl die Eigenschaft zu krystallisiren als auch mehrere andere sie characterisirende Eigenschaften verloren hat.

Posselt [1]) hat gefunden, dass der bisher als völlig richtig angesehene Character des Copaivabalsams, nach welchem er ein saures Harz, die Copaivasäure enthält, welches sich beim Behandeln mit Ammoniak auflöst und dessen Ammoniumoxydsalz beim Verdunsten krystallisirt, nicht bei einem solchen Balsam stattfindet, welchen er untersuchte, und welcher dessen ungeachtet nicht verfälscht war, und er hat diesen neuen Copaivabalsam genauer studirt. Dieser neue Balsam ist dünnflüssiger und heller gelb, wie der gewöhnliche, aber er riecht wie der gewöhnliche Balsam, und hat 0,94 specif. Gewicht. Behandelt man ihn mit Kali oder Ammoniak, so erhält man immer eine trübe Lösung, und der Balsam setzt sich nach einiger Zeit wieder ab. Von Alkohol wird er nicht, wie der gewöhnliche Balsam aufgelöst, sondern er bildet damit eine milchige Flüssigkeit, was von einem in Alkohol unlöslichen Harz herrührt. Er enthält 82 Procent Oel und 18 Proc. Harz. Copaivabalsam.

Wird das in dem Balsam enthaltene Oel mit Wasser daraus abdestillirt, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, so hat man ein farbloses, dickflüssiges Paracopaivaöl.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. 67.

Oel, welches wie Copaivabalsam riecht, einen brennenden Geschmack besitzt, 0,91 specif. Gewicht hat, und bei + 252° siedet, wiewohl dieser Siedepunkt denn in Folge einer stattfindenden Zersetzung höher steigt. Mit Aether lässt sich dieses Oel nach allen Verhältnissen vermischen, aber von Alkohol erfordert es eine bedeutende Menge zu seiner Lösung. Es absorbirt sehr begierig Salzsäuregas und bildet damit eine braune Flüssigkeit, aus welcher aber keine krystallisirte Verbindung erhalten werden kann. Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C^{10}	88,13	88,2
H^{8}	11,77	11,8.

Es ist also Sauerstoff-frei und gehört in die Klasse von Oelen, welche mit der für so viele flüchtige Oele gemeinschaftlichen Formel $C^{10}H^{8}$ zusammengefasst werden können. Pösselt schlägt vor, dasselbe *Paracopaivaöl* zu nennen. Dieses Oel löst Jod ohne heftige Einwirkung auf, aber dagegen wirkt Chlor heftig darauf ein, indem sich unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas eine gelbe klebrige Masse bildet. Concentrirte Schwefelsäure färbt es violett roth. Mit rauchender Salpetersäure explodirt das Paracopaivaöl, aber Salpetersäure von 1,32 specif. Gewicht wirkt erst in höherer Temperatur darauf ein. Kocht man es mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich ein Harz und eine krystallisirbare Säure.

Das Harz des in Rede stehenden Copaivabalsams besteht aus zwei gelben Harzen, von denen das eine in Alkohol löslich und vollkommen neutral ist. Dasselbe löst sich auch in Aether und in Petroleum, aber es kann nicht krystallisirt erhalten werden. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden	
Kohlenstoff	59,98	60,06
Wasserstoff	8,48	8,27
Sauerstoff	31,54	31,77

Das in Alkohol unlösliche Harz ist ebenfalls gelb und neutral. Es löst sich in Aether und in Petroleum, und enthält in 100 Theilen:

	Gefunden	
Kohlenstoff	81,76	82,12
Wasserstoff	10,56	10,48
Sauerstoff	7,68	7,40.

Oel der Asafoetida.

Hlasiwetz [1]) hat das Oel in der Asafoetida untersucht. Behandelt man die Asafoetida mit starkem Spiritus, so löst dieser das Oel und ausserdem ein Harz daraus auf, während Gummi ungelöst zurückbleibt. Wird die Alkohollösung dann destillirt, so geht das Oel über während das Harz in der Retorte zurückbleibt. Aus 1 Pfund Asa foetida bekommt man ungefähr 1 Loth Oel. Dieses Oel löst sich leicht in Alkohol und in Aether auf, so wie auch nicht unbedeutend in Wasser. Es färbt nicht die Haut roth und reagirt neutral. Lässt man es ruhig stehen, so entwickelt es bedeutend Schwefelwasserstoff. Durch Abkühlen kann es weder in geringeren noch in grösseren Mengen zum Erstarren gebracht werden. Es kocht bei + 135° — 140°, aber es verändert dann seinen Siedepunkt dadurch, dass es unter Abgabe von Schwefelwasserstoff selbst zersetzt wird. Frisch bereitet ist es hellgelb, dünnflüssig und Sauerstofffrei. Es hat einen durchdringenden Geruch, aber in Berührung mit der Luft verändert es sich und nimmt dabei einen anderen Geruch an. Das bei verschie-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 23.

denen Bereitungen gewonnene Oel gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden			
	1	2	3	4
C	67,13	64,24	65,46	69,27
H	10,48	9,55	9,09	10,42
S	22,37	25,37	25,43	20,17

Diese Zahlenwerthe erklärt Hlasiwetz in Folge der Verhältnisse und Gründe, welche im Folgenden angeführt werden sollen, auf die Weise, dass sie zwei, in den analysirten Proben nach ungleichen Verhältnissen gemengte Verbindungen, nämlich $C^{12}H^{11}S$ und $C^{12}H^{11}S^2$, ausweisen. Repräsentiren wie dann $C^{12}H^{11}$ mit Asf, so sind die Verhältnisse

Für 1 = $AsfS^2 + AsfS$
2 = $3AsfS^2 + AsfS$
3 = $5AsfS^2 + 2AsfS$
4 = $AsfS^2 + 2AsfS$

welche Formeln nämlich, wenn man sie auf Procente berechnet, geben:

	1	2	3	4
C	67,2	64,8	65,2	69,0
H	10,2	10,0	10,0	10,5
S	22,4	25,2	24,8	20,4

Destillirt man das Oel in einer Atmosphäre von Ammoniakgas so setzen sich bei + 150° Krystalle von Schwefelammonium in dem Halse der Retorte ab. Legt man fünffach Schwefelkalium in das Oel bei der Destillation, so geht dasselbe nicht eher als bei + 185° über, aber schon bei + 150°, wenn man einfach Schwefelkalium hineinlegt, und in beiden Fällen entwickelt sich eine bedeutende Menge von Schwefelwasserstoff. Leitet man Chlorwasserstoffsäuregas in das Oel, so verändert es seine Farbe in Roth und

zuletzt in Schwarz, und wird zugleich auch dickflüssiger. Dasselbe findet statt, wenn man Chlorgas hineinleitet, aber dabei wird nicht bloss Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt, sondern auch Chlorschwefel gebildet. Mit Kalium bringt das Oel unter Gasentwickelung Schwefelkalium hervor, wiewohl das übrigbleibende Oel immer noch Schwefel-haltig bleibt, und wird das gebildete Schwefelkalium in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Essigsäure versetzt und der Schwefelwasserstoff ausgetrieben, so bemerkt man einen Geruch nach Zimmet. Mit Silberoxyd bildet das Oel Schwefelsilber und Wasser, und wird das so behandelte Oel abdestillirt, so scheint das Destillat doch noch dieselbe Zusammensetzung zu haben, wie das ursprüngliche Oel.

Vermischt man die Lösung des Oels in Alkohol mit einer Lösung von Platinchlorid in Alkohol, so bilden sich verschiedene Niederschläge, je nach der Concentration der Lösungen, nach der kürzeren oder längeren Einwirkung aufeinander, und je nach einer höheren oder niederen Temperatur. Folgende drei auf diese Weise gebildete Niederschläge sind analysirt worden: 1) der, welcher beim Vermischen concentrirter Lösungen in der Kälte entstand; derselbe war anfangs hellgelb, wurde aber rothbraun dadurch, dass sich ein dunklerer Niederschlag nachher abschied und den ersteren einmischte; 2) der dunkelrothe Niederschlag, welcher sich zuerst bildete, wenn schwache Lösungen vermischt und dann bis zum Sieden erhitzt wurden, und 3) der hellgelbe Niederschlag, welcher sich nachher absetzte, nachdem der in 2) entstandene Niederschlag abfiltrirt worden war. Die gefundenen und nach den Formeln:

1. $5(AsfS^2 + PtS^2) + 3(AsfCl^2 + PtCl^2) + 6PtS^2$.
2. $6(AsfS^2 + PtS^2) + 2(AsfCl^2 + PtCl^2) + 4PtS^2 + 6PtS$.
3. $7(AsfS^2 + PtS^2) + (AsfCl^2 + PtCl^2) + 2PtS$

berechneten Zusammensetzungen dieser Platinverbindungen sind:

	Gefundenes Mittel	Berechnet	Gefundenes Mittel	Berechnet	Gefundenes Mittel	Berechnet
C	18,73	19,20	17,51	17,32	24,90	24,94
H	3,17	2,90	3,00	2,64	3,87	3,80
S	17,53	17,04	18,87	18,29	20,26	20,76
Pt	47,70	46,66	52,10	53,34	44,12	44,39
Cl	13,54	14,20	8,68	8,41	6,80	6,11,

wobei jedoch Hlasiwetz annimmt, dass der in der Formel bezeichnete Ueberschuss von Platinsulfid und Platinsulfuret nur als eine Verunreinigung darin enthalten sei.

Behandelt man das Asafoetidaöl mehrere Male nach einander mit einem grossen Ueberschuss einer Lösung von Bleioxyd in kaustischem Kali (a), bis sich kein Schwefelblei mehr abscheidet, oder schüttelt man es (b) mit einem Ueberschuss von Bleioxyd, oder leitet man schwefligsaures Gas (c) bis zum Ueberschuss hinein, oder leitet man es bei + 200° über Natronkalk (d), so erhält man nach einer Rectification mit Wasser ein nach Rosmarin oder nach Lavendel riechendes Oel, welches nach allen diesen ungleichen Bereitungen einerlei Zusammensetzung zu haben scheint, indem Hlasiwetz darin fand:

	Gefundene Mittelzahlen				Berechnet
	a	b	c	d	
C^{48}	60,16	60,76	60,49	60,36	60,52
H^{44}	9,43	9,52	9,36	10,23	9,24
S^9	29,85	—	31,02	29,77	30,24,

welche Resultate er mit der Formel $C^{48}H^{44}S^9$ aus-

drückt, und er erklärt dieselbe dadurch, dass man, da bei der Behandlung des Asafoetidaöls mit Natronkalk sowohl Valeriansäure als auch Metacetonsäure gebildet werden, und wenn man dem ursprünglichen Oel die Formel $AsfS^2 + 2AsfS = C^{56}H^{55}S^4$ gibt, diese theilen kann in

$C^{16}H^{15}S^5 + HS + C^{10}H^9 + C^6H^6 + C^4H^5 = C^{56}H^{55}S^4$,

wobei die angegebenen Kohlenwasserstoffe die Radicale für die Valeriansäure, Metacetonsäure und Essigsäure ausdrücken, während HS als weggehend angesehen wird, und der Rest $= C^{16}H^{15}S^5$ mit 3 multiplicirt $C^{48}H^{45}O^9$ gibt, was sich nur um 1 Doppelatom Wasserstoff mehr von der obigen Formel $C^{48}H^{44}S^9$ unterscheidet. Was die Existenz der Radicale dieser 3 Säuren in dem Asafoetidaöl anbetrifft, so hat Hlasiwetz gezeigt, dass wenn man dieses Oel mit Wasser und mit Schwefelsäure kocht, darauf Wasser zusetzt und nun destillirt, aus dem Destillate die Säuren jener Radicale dargestellt werden können, und durch vollständige Analysen der daraus bereiteten Silberoxydsalze hat er dargelegt, dass sowohl Valeriansäure als auch Metacetonsäure dabei auftreten Durch Behandlung des Oels mit kaustischem Natron hat Hlasiwetz Ameisensäure und Essigsäure erhalten.

Behandelt man das Oel bei + 120° mit kaustischem Natron, so erhält man eine dicke, grünbraune Masse, während sich Schwefelwasserstoff entwickelt und eine geringe Menge Oel überdestillirt. Löst man die grünbraune Masse in Wasser auf, so scheidet sich ein dünnflüssiges und nach Lavendel riechendes Oel ab, welches zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{36}	76,81	76,97	76,8
H^{33}	11,48	11,24	11,7
S^{2}	11,62	—	11,5,

was der Formel $C^{36}H^{33}S^{2}$ entspricht.

Vermischt man das Asafoetidaöl tropfenweise mit rauchender Salpetersäure, so scheidet sich darauf beim Verdünnen mit Wasser ein gelbes Harz ab. Destillirt man die Wasserlösung, so kann man in dem Destillate Essigsäure und Metacetonsäure entdecken, während in dem Rückstande keine Oxalsäure vorhanden ist. Chromsäure oxydirt das Asafoetidaöl ebenfalls zu Essigsäure und Metacetonsäure.

Werden concentrirte Lösungen von dem Oel und von Quecksilberchlorid vermischt, so entsteht ein reichlicher, weisser, flockiger Niederschlag, welcher von eingemengtem Schwefelquecksilber grau wird, wenn man ihn nicht sogleich abfiltrirt. Sind die Alkohollösungen warm, so scheidet sich der Niederschlag rascher ab, aber er ist niemals rein weiss. Gleichzeitig mit dem Niederschlage bildet sich eine theerartige Masse, welche sich an den Rändern absetzt, wo der Alkohol wegdunsten kann. Bereitet man von dem angeführten Niederschlage eine hinreichende Quantität, und kocht man ihn mit starkem Spiritus, so scheidet sich aus diesem beim Erkalten ein Salz in mikroscopischen Krystallen ab, welches nach dem Waschen mit Spiritus und Trocknen unter einer Luftpumpe weiss und seideglänzend ist. Die Quantität, welche man von diesem Salz erhält, ist höcht geringe, indem der grösste Theil von dem Niederschlage in dem Spiritus unaufgelöst bleibt. Nach dem Trocknen ist das Salz sehr schwer in Spiritus löslich, in Wasser ist es unlöslich, und Salpe-

tersäure löst auch nur wenig davon auf. Setzt man dagegen auch noch so wenig Salzsäure zu der Salpetersäure, so löst es sich leicht auf. Durch Kalilauge färbt es sich gelb. Die Zusammensetzung desselben repräsentirt Hlasiwitz mit der Formel $(C^{12}H^{10}S^{2} + 5HgS) + (C^{12}H^{10}Cl^{2} + HgCl)$ indem er darin fand:

		Gefunden		Berechnet
C^{24}	14,03	14,10	—	14,65
H^{20}	2,39	2,54	—	2,13
Cl^{5}	10,93	—	—	10,83
Hg^{6}	61,19	62,34	61,08	61,05
S^{7}	11,46	—	—	11,39

Nachdem diese Verbindung vollkommen ausgezogen worden ist, bleibt ein grauweisses Pulver zurück, dessen Zusammensetzung der Formel $(C^{12}H^{10}S^{8} + 2HgS) + 4HgCl + 4(HgCl + 2HgS)$, entspricht, indem er darin fand:

		Gefunden		Berechnet
C^{12}	1,72	1,77	2,22	2,52
H^{10}	0,43	—	0,67	0,39
Cl^{8}	10,68	10,65	10,88	9,95
Hg^{22}	76,49	75,60	76,40	77,05
S^{18}	10,04	—	—	10,09

Das *Harz* der Asafoetida, wie es durch Ausfällung aus seiner Lösung in Alkohol mit Wasser erhalten wird, ist schmutzig weiss und in der Luft färbt es sich rosenroth. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe auf, und Wasser scheidet es daraus in rosenrothen Flocken wieder ab. Beim Erhitzen in einer Retorte gibt es zuerst Wasser und ein wenig Oel, darauf entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und zuletzt destilliren aromatisch riechende Oele über, welche eine grüne, blaue, violette und rothe Farbe haben. Behandelt man diese Oele mit

Kalilauge, so bildet sich eine Lösung, worin man Ameisensäure und Essigsäure entdecken kann.

Das *Gummi* in der Asafoetida ist eine weisse, nach dem Trocknen hornähnliche Masse, welche bei der Destillation Ameisensäure und Essigsäure gibt, aber keine Valeriansäure und Metacetonsäure.

Gutta Percha. Arppe[1]) hat die Gutta Percha untersucht und es dabei wahrscheinlich gemacht, dass dieser Körper nur ein Gemenge von mehreren Harzen ist, die sich auf Kosten eines Kohlenwasserstoffs gebildet haben, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^{8}$ entspricht. Behandelt man die Gutta Percha mit Wasser, so erhält man eine rothbraune Lösung, welche Salze von Quellsatzsäure mit Talkerde, Ammoniumoxyd, Kali und Manganoxydul enthält. Zieht man die mit Wasser erschöpfte Gutta Percha mit Alkohol von 0,81 aus, so bleibt beim Verdunsten der Lösung ein Gemisch von Harzen zurück, welche sich dem grössten Theil nach in kaltem Aether lösen, mit Zurücklassung eines weissen Pulvers, welches Arppe *Alphaharz* nennt, und welches sich schwer in Alkohol von 0,81 auflöst und sich daraus beim Verdunsten in undeutlichen Krystallblättern absetzt. Aus seiner Lösung in Alkohol wird es durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen. Es soll erst bei + 200° schmelzen, und es ist nicht analysirt worden. — Die angeführte Aetherlösung lässt beim Verdunsten eine klebrige, hell gelbbraune und halbflüssige Masse zurück, worin ein pulverförmiger Körper eingemengt ist, und behandelt man diese Masse in der Wärme mit absolutem Alkohol, so löst sie sich darin ganz auf, aber mit Zurücklassung des weissen Pulvers, welches eine

1) K. Vet. Acad. Handl. för 1849.

Verbindung von *Deltaharz* mit Kalkerde zu sein scheint. Verdunstet man dann die Alkohollösung, so krystallisirt ein Harz aus, welches *Betaharz* genannt worden ist, während ein anderes Harz, das *Gammaharz* länger aufgelöst zurückgehalten wird. Durch Umkrystallisiren mit Alkohol wird das Betaharz in prismatischen Krystallen erhalten, die bei + 125° zu einer farblosen Masse schmelzen, nicht sauer reagiren und auch nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt werden. Nach der Analyse wird es durch die Formel $C^{40}H^{62}O^{6}$ ausgedrückt. — Das Gammaharz schmilzt bei + 50° und wird dabei gelbbraun. Aus seiner Lösung in Alkohol wird es durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen, und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{40}H^{62}O^{5}$. — Das Deltaharz der Gutta Percha wird erhalten, wenn man die Gutta Percha mit Alkohol von 0,81 erschöpft, dann mit Alkohol von 0,83 auskocht, diese Lösung verdunstet und den Rückstand mit kaltem Aether behandelt, wobei Alphaharz und ein bräunlicher noch nicht untersuchter Körper ungelöst bleiben. Beim Verdunsten wird eine klebrige Masse erhalten, die sich in siedendem Alkohol auflöst und daraus beim Erkalten in farblosen sphärischen Körnern wieder absetzt, die das schwerlösliche Deltaharz sind. Dieses Deltaharz schmilzt bei + 175° und erstarrt dann beim Erkalten zu einer farblosen, durchsichtigen spröden Masse. Es ist leicht löslich in Aether, aber schwer löslich in kaltem besonders wasserfreiem Alkohol. Die Lösung desselben in Alkohol wird nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Seine Zusammensetzung kann mit der Formel $C^{40}H^{48}O^{8}$ repräsentirt werden. — Verdunstet man die Alkohollösung, woraus sich das Deltaharz abgesetzt hat, so erhält man einen klebrigen

Rückstand, der ein Gemenge von Gammaharz und Betaharz ist, und welcher ausserdem noch einen anderen Körper enthält, der in kaltem Alkohol unlöslich und dem Bienenwachs ähnlich ist, spröde bei + 10°, weich bei + 30° und flüssig bei + 50°. Diesen Körper hält Arppe für denselben, als in welchen sich das Gammaharz in Berührung mit Wasser verwandelt, und welcher vielleicht ein Hydrat des Gammaharzes ist. Der in Alkohol lösliche Theil der Gutta Percha beträgt 13 Procent, während die Hauptmasse von Epsilonharz und Zetaharz ausgemacht wird. Das Gemisch dieser Harze löst sich bis auf einen unbedeutenden Rückstand in Aether auf, wobei das Epsilonharz leichter löslich ist, und also eher aufgelöst wird, als das Zetaharz, welches sich schwerer und daher zuletzt darin auflöst. Das Epsilonharz wird in Gestalt eines weissen Pulvers erhalten, welches bei + 55° schmilzt und darauf beim Erkalten zu einer hellgelben, spröden Masse erstarrt, welche in kaltem Aether leicht löslich ist. Es löst sich auch in siedendem aber wenig in kaltem Alkohol auf. Aus der Lösung in Aether wird es durch Alkohol niedergeschlagen. Die Zusammensetzung dieses Harzes kann mit der Formel $C^{40}H^{62}O^{10}$ ausgedrückt werden. — Das Zetaharz ist eine weisse zusammenhängende, etwas weiche Masse, die sich schwierig pulverisiren lässt. Sie schmilzt bei + 40°, aber in Wasser erweicht sie erst bei + 55°. Nach dem Schmelzen ist sie gelbbraun, und so klebrig, dass sie zu Fäden ausgezogen werden kann. Erhöht man die Temperatur auf + 100° bis + 110°, so färbt sich die Masse dunkler, sie wird braun, verändert aber dabei nicht ihr Gewicht. Dieses Harz macht den Hauptbestandtheil der Gutta Percha aus. Es ist fast unlöslich in kaltem

Aether und schmilzt in siedendem Alkohol, welcher wenig davon auflöst. Es scheint nach der Formel $C^{40}H^{62}O$ zusammengesetzt zu sein.

Bei der trocknen Destillation giebt die Gutta Percha Kohlensäure und Kohlenoxyd, aber im Uebrigen ganz andere Producte wie Caoutchouc, und Arppe beabsichtigt sie in Zukunft zu beschreiben.

Asclepion.

List[1]) hat den während der Blüthezeit in der Asclepias syriaca vorkommenden Milchsaft untersucht, und er hat darin einen eigenthümlichen harzartigen Körper gefunden, welchen er *Asclepion* nennt. Beim Erwärmen des concentrirten dickflüssigen Milchsafts coagulirt Albumin, wobei dasselbe die in dem Saft suspendirten Theile von Asclepion einschliesst. Behandelt man das Coagulum mit Aether, so erhält man eine klare Lösung, die beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand gibt, und wird dieser Rückstand mit wasserfreiem Aether behandelt, so bleibt ein anderer Körper ungelöst zurück, während sich das Asclepion auflöst und dann beim Verdunsten des Aethers in blumenkohlähnlichen weissen Massen wieder anschiesst. Das Asclepion ist geruch- und geschmacklos, löst sich leicht in Aether, weniger leicht in Terpenthinöl, Petroleum und concentrirter Essigsäure. Von Kalilauge wird es weder verändert noch aufgelöst. Es schmilzt bei + 104° und wird dabei amorph. Beim Erhitzen färbt es sich gelb und wird zersetzt, ohne dass sich etwas sublimirt. Das über Schwefelsäure getrocknete Asclepion wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{40}	74,852	74,514	74,576
H^{54}	10,767	10,452	10,532
O^{6}	14,381	15,034	14,892

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 125.

Es ist also eben so zusammengesetzt, wie wasserfreie Camphersäure, inzwischen ist List wegen der Analogie mit Lactucon der Ansicht, dass es mit der Formel $C^{40}H^{34}O^{6}$ repräsentirt werden müsse.

Farbstoffe. Krapp.

Schunck[1]) hat seine Untersuchungen über die Farbstoffe im Krapp fortgesetzt, wodurch jedoch die im vorigen Jahresberichte, S. 400 angeführten Resultate nur wenige und unbedeutende Zugaben gewonnen haben.

Gerhardt[2]) hat dagegen darauf aufmerksam gemacht, dass Schunck's Alizarinsäure fast dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die bereits bekannte Naphtalinsäure (Phtalinsäure Laurent), und dass die Zusammensetzung der Pyrolizarinsäure mit der für die wasserfreie Naphtalinsäure übereinstimmt. Dadurch dass er diese beiden Säuren in Ammoniumoxydsalze verwandelte und diese dann erhitzte, hat er auch aus beiden Salzen ein Product erhalten, welches sich bis zu dem Grade identisch und als Naphtalimid herausstellte, dass er darin eine neue Bestätigung erkennt, um beide Säuren für einerlei zu erklären. Diese Identität zwischen Alizarinsäure und Naphtalinsäure soll auch von Strecker[3]) beobachtet worden sein. Inzwischen können Schunck's bis jetzt gemachten Bestimmungen und Untersuchungen des Alizarins noch nicht mit diesen Verhältnissen in Uebereinstimmung gebracht werden, weshalb wir gar sehr wünschen müssen, dass die chemischen Verhältnisse des Krapps

---

1) Phil. Mag. XXXV, 204. — Journ. für pract. Chem. XLVIII, 299.

2) Revue scientif. XXXIV, 220. 222.

3) Jahresb. für die Chem. etc. von Liebig und Kopp. 1847 und 1848, S. 773.

zum Gegenstande neuer und gründlicher Studien gemacht werden.

Stein[1]) hat sich mit der Untersuchung eines kürzlich in den Handel gekommenen gelben Farbstoff beschäftigt, welcher *Wongsky* genannt worden ist, und welcher von den Fruchtkapseln einer in Batavia wachsenden und in die Familie der Gentianeen gehörenden Pflanze ausgemacht wird. Dieser Wongsky, welcher ausser den Farbstoff auch Fett, Zucker, Pektin u. s. w. enthält, färbt Wasser stark gelb, aber diese Lösung wird, wenn man sie concentrirt, schleimig und roth. Stein hat die Reactions-Verhältnisse dieser Wasserlösung in mehrfacher Beziehung untersucht, woraus sich aber nur schwierig ein Auszug machen lässt. Baumwollenzeug kann damit schön orangegelb gefärbt werden, besonders wenn man es vorher mit Zinnchlorür gebeitzt hat. Auch können Wolle und Seide damit gefärbt werden, und die damit hervorgebrachte Farbe hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der von Orlean, wiewohl sie sich dadurch unterscheidet, dass sie durch Alkalien mehr gelb und durch Säuren und Zinnsalz einen Stich ins Rothe bekommt. Wongsky.

Laurent[2]) hat sich auf's Neue mit der Erforschung gewisser Metamorphosen-Producte des Indig's beschäftigt, und er hat in Folge dessen seine früheren Angaben[3]) in mehrfacher Beziehung berichtigt. In der folgenden Mittheilung seiner Resultate will ich mich der Namen bedienen, welche von Laurent angewandt worden sind, aber dagegen seine Formeln Metamorphosen Producte des Indigo's.

1) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 329.

2) Revue scientif. XXXIV, 296. Journ. f. pract. Chem. XLVIII, 159.

3) Jahresbericht XXIII, 471.

in solche verwandeln, wie sie mit den Atomgewichten der Körper in Uebereinstimmung stehen, welche in diesen Jahresberichten überall gebraucht werden.

Das *Indin*, welches er früher als nach der Formel $C^{32}H^{12}N^{2}O^{4}$ zusammengesetzt betrachtete, repräsentirt er jetzt mit der Formel $C^{32}H^{10}N^{2}O^{4}$, indem er darin fand:

	Gefunden		Berechnet
C^{32}	72,90	71,8	73,3
H^{10}	3,88	4,2	3,8,

und jene Formel findet er durch die Zusammensetzung des Kalisalzes bestätigt, welches von dem Indin gebildet wird, wenn man dasselbe mit ein wenig Alkohol durchfeuchtet und nach gelindem Erwärmen eine warme und concentrirte Lösung von Kali in Alkohol zusetzt; beide Körper vereinigen sich dann und bilden eine schwarze Lösung, aus welcher beim Erkalten das Indinkali in kleinen schwarzen Krystallen auskrystallisirt, welche dann mit absolutem Alkohol abgewaschen, ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet werden. Das Indinkali zerfliesst leicht, und es zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 11, 5 bis 12 Procent Kalium, während der nach der Formel $C^{32}H^{9}N^{2}O3\dot{K}$ berechnete Kalium-Gehalt 13 Procent entspricht.

Das mit dem Indin in der Farbe übereinstimmende Product, welches durch Behandlung von Indin mit Salpetersäure erhalten wird, und welches *Nitrindin* genannt worden ist, hat Laurent früher als nach der Formel $C^{32}H^{8}N^{4}O^{14}$ zusammengesetzt betrachtet, aber jetzt in Folge einer neuen Analyse, bei welcher er darin fand:

C^{32}	52,1	54,5
H^{8}	2,5	2,3
N^{4}	15,5	15,9
O^{12}	29,0	27,3

ist er der Ansicht, dass es mit der Formel $C^{32}H^{8}\ddot{\ddot{N}}^{2}N^{2}O^{4}$ ausgedrückt werden müsse, so dass es also ein Substitutionsproduct von Indin ist, worin 2 Aequivalente Wasserstoff gegen $2\ddot{\ddot{N}}$ ausgewechselt worden sind. Wir sehen inzwischen, wie wenig die gefundenen und berechneten Resultate übereinstimmen, was auch bei den vorhin angeführten Indin der Fall ist.

Erwärmt man Isatyd, Sulfisatyd, Bisulfisatyd oder Indin mit einer Lösnng von Kali in Alkohol so erhält man im Anfang eine schwarze Lösung, deren Farbe aber dann bald wieder verschwindet und in Gelb übergeht, worauf sie beim Erkalten gelbe, glänzende Krystalle von *Hydrindin-Kali* absetzt. Diese Krystalle, welche Laurent frühes als Hydrindin angesehen hat, werden durch Wasser zersetzt, indem dieses das Kali auszieht und das Hydrindin in Gestalt eines weissen Pulvers zurücklässt. Behandelt man die angeführten Krystalle mit siedendem Alkohol, worin vorher ein wenig Kali aufgelöst worden ist, und vermischt man dann die Lösung allmälig mit Wasser, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem krystallinischen Gewebe, welches ebenfalls durch Wasser zersetzt wird mit Zurücklassung von Hydrindin in Gestalt eines weissen Pulvers. Ob auch diese Krystalle Kali enthalten, ist nicht untersucht worden. Bei einer theilweisen Analyse des Hydrindin-Kali's fand Laurent:

	Gefunden		Berechnet
C^{64}	60,00	60,00	60,50
H^{27}	4,25	4,30	4,20
K	5,62	5,62	6,15

entsprechend der Formel $C^{64}H^{27}N^{4}O^{15}K$. Aber da dieses Salz beim Trocknen 9 Procent Wasser verliert, worauf das wasserfreie Salz nach der Formel $C^{64}H^{21}N^{4}O^{9}K$ zusammengesetzt seyn würde, so ist Laurent der Ansicht, dass die Formel für das Hydrindin = $C^{64}H^{22}N^{4}O^{10}$ werden müsse, welche Annahme jedoch nicht durch Analyse eine Bestätigung erhalten konnte, weil die quantitativen Bestimmungen immer 25 — 26 Doppelatome Wasserstoff gegen 64 Atome Kohlenstoff gaben.

Bei der Bereitung des Hydrindins aus Bisulfisatyd oder aus Indin durch Kali bekommt man immer einen gelben flockigen Niederschlag, wenn man zu der Flüssigkeit, woraus das Hydrindin abfiltrirt worden ist, eine Säure setzt. Dieser Niederschlag ist dann ein Gemenge von Hydrindin, Schwefel, wenig Indin und von einem neuen Körper, welcher *Flavindin* genannt worden ist. Von diesem Flavindin erhält man jedoch eine grössere Menge, wenn man das Kochen mit Kali etwas länger fortsetzt. Man reinigt es durch Waschen mit Wasser, dem ein wenig Ammoniak zugesetzt worden ist, indem dabei Indin, Schwefel und Hydrindin ungelöst bleiben, während das Flavindin aufgelöst wird und dann aus der Lösung durch Salzsäure ausgefällt werden kann.

Flavindin.

Das Flavindin ist blassgelb, wenig löslich in siedendem Alkohol und schiesst daraus in mikroscopischen Nadeln wieder an. Beim Erhitzen setzt es sich in einen weissen Körper um, der sich zu der Benzoesäure ähnlichen Nadeln sublimirt. Laurent fand

fand darin 72,5 Procent Kohlenstoff und 3,82 Procent Wasserstoff, und er vermuthet daher, dass es eine polymerische Modification von Indin und Indigo sey. — Vermischt man die Lösung des Flavindins in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher 42 Procent Silber enthält, und welcher von $C^{16}H^{6}NO^{3}\dot{A}g$ ausgemacht zu werden scheint.

Da die Bereitung des *Isatyds* mittelst Schwefelammonium mit einer reichlichen Abscheidung von Schwefel begleitet ist, welcher nicht anders als durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff entfernt werden kann, so schlägt Laurent folgende Bereitungsmethode vor: Pulverisirtes Isatin wird in einem Kolben mit vielem Wasser und etwas Schwefelsäure übergossen; darauf legt man Zink hinein und erwärmt alles gelinde. In dem Maasse, wie sich das Isatin auflöst, vereinigt es sich mit Wasserstoff und geht dadurch in Isatyd über, welches sich in Gestalt eines krystallinischen Pulvers absetzt. Das gebildete Isatyd wird dann mit Alkohol behandelt, um die letzten Reste von Isatin daraus wegzunehmen.

Zuletzt stellt Laurent eine Menge von Formeln für gewisse Metamorphosen-Producte des Indigos und für deren Verbindungen auf, in Betreff welcher ich mich jedoch auf die Hinweisung auf die Abhandlung beschränken muss.

Stenhouse [1]) hat seine Untersuchungen über die Flechten [2]) fortgesetzt, und zwar dieses Mal mit der Prüfung der von Norwegen herstammenden Gyrophora pustulata. Er fand darin nur $\frac{1}{12}$ so viel Farb- Gyrophora pustulata.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 218.

2) Jahresbericht XXIX, 429.

stoff wie in der Roccella Montagnei. Der Farbstoff wird aus dieser Flechte am besten durch Maceration mit Kalkmilch ausgezogen. Wird der Auszug dann mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, so entsteht ein rothbrauner gallertartiger Niederschlag, den man mit kaltem Wasser auswäscht, gelinde trocknet und nun mit schwachem Spiritus in einer der Siedhitze nahen Temperatur behandelt, um dadurch ein eingemengtes grünes Harz auszuziehen. Das Ungelöste, welches nun eine bedeutend hellere Farbe bekommen hat, wird hierauf mit starkem Alkohol bis nahe zum Sieden erhitzt, die Lösung mit Thierkohle behandelt, noch heiss filtrirt und erkalten gelassen, wobei sich der Farbstoff in kleinen warzenähnlichen Krystallen absetzt, welche durch wiederholtes Auflösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Krystallisiren zuletzt ganz weiss erhalten werden. Den so dargestellten Farbstoff hat Stenhouse *Gyrophorsäure* genannt.

Gyrophorsäure. Diese Gyrophorsäure bildet kleine farblose Krystalle, ist fast unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, und schwierig löslich in Aether und Alkohol. Von siedendem Spiritus wird sie weit weniger aufgelöst als Orsellsäure, Erythrinsäure und Lecanorsäure. Ihre Lösungen reagiren nicht auf Lackmuspapier. Kocht man die Säure mit einem grösseren Ueberschuss von Alkalien oder alkalischen Erden, so werden Orcin und Kohlensäure daraus gebildet. Wendet man aber dabei nur eine geringere Quantität Alkali an, so bildet sich, gleichwie dieses mit der Orsellsäure der Fall ist, eine intermediäre, in Wasser lösliche Säure, welche sehr charakteristische saure Eigenschaften besitzt. Mit Chlorkalk giebt die Gyrophorsäure eine schöne rothe Farbe. Von kaltem

wasserhaltigen Ammoniak wird sie kaum aufgelöst, und aus ihrer Lösung in Alkohol wird sie durch Ammoniak niedergeschlagen. Erhitzt man ihre ammoniakalische Lösung in Alkohol, so verwandelt sie sich in eine intermediäre Säure. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{56}H^{18}O^{15}$, indem er darin fand:

	Gefunden			Berechnet
C^{56}	60,81	61,16	61,12	61,02
H^{18}	4,90	5,20	5,00	5,09
O^{15}	34,29	33,64	33,88	33,89

Gyrophorsaures Aethyloxyd wird gebildet, gleichzeitig mit ein wenig Orcin und einem harzartigen Körper, wenn man die Säure mit starkem Alkohol kocht. Dieser Aether löst sich leicht in Wasser, und er wird eben so gereinigt wie die analogen Aetherarten von der Orsellsäure und Erythrinsäure [1]). Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{40}	61,33	61,31	61,39
H^{25}	6,31	6,19	5,87
O^{16}	32,36	32,50	32,74,

was der Formel $C^4H^5O + C^{36}H^{18}O^{15}$ entspricht. Eine entsprechende Methyloxyd-Verbindung soll durch Kochen der Gyrophorsäure mit Holzalkohol erhalten werden.

Die Gyrophorsäure löst sich leicht in überschüssigem Barytwasser und durch Säuren wird sie unverändert daraus wieder abgeschieden. Leitet man Kohlensäuregas in die Lösung derselben in Barytwasser und zieht man den dabei gebildeten Niederschlag mit siedendem Alkohol aus, so setzt sich beim

---

1) Jahresbericht XXIX, 432.

Erkalten eine Baryt-Verbindung in kleinen weissen Krystallen ab, welche nach der Zersetzung mit einer stärkeren Säure eine von der Gyrophorsäure verschiedene Säure zu geben scheinen.

Eine Lösung der Gyrophorsäure in Alkohol giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd keinen, aber mit basischem essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag. Stenhouse konnte jedoch diese Verbindung nicht auf einem bestimmten Sättigungsgrade erhalten.

Lecanora tartarea. Durch eine analoge Behandlung, welche hier für die Gyrophora pustulata angeführt worden ist, hat Stenhouse auch aus einer von Norwegen herstammenden Lecanora tartarea eine Säure und aus dieser wiederum eine Aetherart dargestellt, und beide analysirt mit folgenden Resultaten:

	Die Säure		Die Aethyloxyd-Verbindung	
C	60,96	61,20	61,46	61,30
H	5,15	5,10	6,29	6,19
O	33,89	33,70	32,25	32,51.

Aus diesen Resultaten und den im Uebrigen ähnlichen Eigenschaften und Verhältnissen zieht Stenhouse den Schluss, dass die in der Lecanora tartarea vorkommende Säure Gyrophorsäure sey.

Wiewohl nun das gyrophorsaure Aethyloxyd sich in seiner procentischem Zusammensetzung sehr nahe übereinstimmend gezeigt hat mit den Aethyloxyd-Verbindungen der Lecanorsäure, Erythrinsäure, Alphaorsellsäure und Betaorsellsäure, so glaubt Stenhouse doch, dass Schunck's Hypothese, nach welcher alle diese Säuren eine gepaarte Lecanorsäure seyn sollen, nicht wahrscheinlich sey.

Erythromannit. Stenhouse hat ferner den Körper, welchen er früher Erythroglucin oder Pseudoorcin nannte, jetzt

Erythro-Mannit genannt. Zu dieser Namens-Veränderung ist er, wie er angiebt, nicht allein durch die sehr verwandten Eigenschaften, welche Mannit und Erythromannit besitzen, sondern auch dadurch veranlasst worden, dass sie analoge Körper hervorbringen, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure behandelt. Setzt man nämlich pulverisirten Erythromannit in kleinen Portionen zu kalter rauchender Salpetersäure, so löst er sich mit Entwickelung von Wärme darin auf, und setzt man dann ein der Salpetersäure gleiches Volum Schwefelsäure hinzu, so erstarrt das Gemisch bald zu einem Brei von Kry-Krystallen. Wird dieser auf ein Asbest-Filtrum gebracht, nach dem Abtropfen mit Wasser ausgewaschen, ausgepresst und mit heissem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man grosse glänzende Blätter. Das so hervorgebrachte Product nennt Stenhouse *salpetersauren Erythromannit*. Es schmilzt bei + 61°, und krystallisirt einige Grade darunter. Einige Grade darüber entzündet es sich. Vermischt man es mit Sand und schlägt man mit einem Hammer darauf, so explodirt das Gemisch sehr heftig. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus: Salpetersaurer Erythromannit.

	Gefunden		Berechnet
C^{11}	16,56	16,68	16,75
H^{9}	2,46	2,50	2,27
N^{5}	17,88	17,83	17,98
O^{51}	63,15	62,99	63,00,

was Stenhouse durch die Formel $C^{11}H^{9}N^{5}O^{51}$ repräsentirt, und da er jetzt für den Erythromannit die Formel $C^{11}H^{14}O^{11}$ aufstellt, nach welcher dessen procentische Zusammensetzung die folgende seyn würde:

C^{11}	39,29
H^{14}	8,33
O^{11}	52,38,

und da er ferner für den Mannit die Formel $C^{12}H^{14}O^{12}$ und für den salpetersauren Mannit nach Domonte's und Ménard's Bestimmungen die Formel $C^{12}H^{9}N^{5}O^{32}$ annimmt, so stellt er alle diese Körper in folgender Art zusammen:

Mannit . . $C^{12}H^{14}O^{12}$

Salpetersaurer Mannit . . . $C^{12}H^{9}O^{7} + 5\ddot{\ddot{N}}$

Erythromannit $C^{11}H^{14}O^{11}$

Salpetersaurer Erythromannit . $C^{11}H^{9}O^{6} + 5\ddot{\ddot{N}}$.

Diese Zusammenstellung hat jedoch keinen Werth, in sofern die Formel für den Nitromannit unrichtig ist, aber sie macht doch das Princip für die Benennungen Erythromannit und salpetersauren Erythromannit aus, und deswegen kann auch bei der Annahme dieser Namen in der Gegenwart noch ein grosses Fragezeichen gesetzt werden.

Peucedanin. Bothe[1]) hat den in der Wurzel von Peucedanum officinale vorkommenden krystallisirbaren Körper, welcher *Peucedanin* genannt worden ist, untersucht. Nach ihm wird das Peucedanin am besten auf die Weise dargestellt, dass man die Wurzel zerstösst, mit 90 procentigem Alkohol einige Zeit digerirt und damit zuletzt bis zum Kochen erhitzt. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Peucedanin beim Verdunsten aus. Es wird dann mit schwachem Spiritus von einem braunen Harz befreit. Die letzteren Alkohol-Extracte enthalten mehr von der eingemengten unreinen Masse, als das erste Extract, weshalb das Peucedanin am besten aus diesem dadurch bereitet wird, dass man dasselbe so lange mit Wasser versetzt, als sich der gebildete Niederschlag noch wieder auflöst,

---

1) Journ. für pract. Chem. XLVI. 371. Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 306.

und dann erkalten lässt, wobei das Peucedanin daraus anschiesst. Hierauf reinigt man das Peucedanin durch Auflösen in kaltem Aether, wobei ein wenig Oxypeucedanin unaufgelöst bleibt, nach dessen Abfiltriren man die Lösung krystallisiren lässt. Die nach älteren Angaben bereits bekannten Eigenschaften des Peucedanins hat Bothe noch durch folgende vermehrt. Es krystallisirt aus dem Aether in glänzenden farblosen Prismen, welche dem rhombischen System angehören. Die Krystalle schmelzen bei + 75° ohne etwas an Gewicht zu verlieren, und bei + 130° wird die geschmolzene Masse braun, indem sich ein geringes Sublimat bildet. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{24}	70,45	70,62	70,59
H^{12}	6,05	5,98	5,89
O^{6}	—	—	23,52

wonach es am einfachsten mit der Formel C^4H^2O ausgedrückt werden kann, aber Bothe hält, besonders wegen der Metamorphosenproducte, die Formel $C^{24}H^{12}O^6$ als die wahrscheinlichste. Es glückte Bothe nicht, zwischen Peucedanin und einer Base eine bestimmte Verbindung hervorzubringen. Das Peucedanin löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Säuren daraus wieder niedergeschlagen.

Beim Auflösen des im Ansehen reinen Peucedanins, wie es durch mehrfache Umkrystallisationen mit Alkohol dargestellt worden ist, in warmem Aether bleibt ein körniger Rückstand, der durch eine hinreichende Behandlung mit kaltem Aether gereinigt werden kann. Dieser Rückstand ist *Oxypeucedanin* genannt und bei der Analyse zusammengesetzt gefunden worden aus: Oxypeucedanin.

	Gefunden		Berechnet
C^{24}	67,81	68,18	68,25
H^{11}	5,15	5,37	5,21
O^{7}			26,52

was der Formel $C^{24}H^{11}O^{7}$ entspricht.

Das Oxypeucedanin schmilzt bei + 140°, und soll, mit Ausnahme dieses Schmelzpunkts und seiner Schwerlöslichkeit in seinen übrigen Eigenschaften dem Peucedanin ähnlich seyn. Da alte Wurzeln mehr Oxypeucedanin enthalten als frische, so zieht Bothe daraus den Schluss, dass das Oxypeucedanin auf Kosten des Peucedanins auf die Weise gebildet werde, dass das letztere 1 Atom Wasser abgiebt und dafür 2 Atome Sauerstoff aufnimmt.

Nitropeucedanin. Behandelt man das Peucedanin mit Salpetersäure von 1,21 specifischem Gewicht in einer Temperatur von + 60°, so löst es sich zu einer gelben Flüssigkeit auf, und beim Erkalten schiesst eine blättrige Krystallmasse daraus an, welche durch Umkrystallisation mit Alkohol gereinigt werden kann, und welche *Nitropeucedanin* genannt worden ist. Das Nitropeucedanin bildet farblose Krystallblätter, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber es ist unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei + 100°, zersetzt sich aber dabei. Aus seiner, aber unrichtig berechneten Analyse zieht Bothe den Schluss, dass das Nitropeucedanin nach der Formel $C^{24}H^{10}NO^{9}$ zusammengesetzt sey. — Bei der Behandlung des Peucedanins mit Salpetersäure soll nach Bothe gleichzeitig ausser dem Nitropeucedanin auch Styphninsäure gebildet werden, was aber nicht durch die Analyse des styphninsauren Silberoxyds, welche er mittheilt, bestätigt wird.

Leitet man Ammoniakgas bei + 100° über Oxypeucedanin, so erhält man ein in siedendem Alkohol

lösliches Product, welches daraus beim Erkalten in diamantglänzenden Prismen anschiesst, welche dem rhombischen System angehören. Für dieses Product hat nun Bothe den Namen *Nitropeucedaninamid* vorgeschlagen, weil er es bei der Analyse nach der Formel $C^{24}H^{12}N^{2}O^{8}$ zusammengesetzt fand. Inzwischen hat er diese Formel in keiner Weise durch die quantitativen, aber fehlerhaft berechneten Bestimmungen bestätigt, welche von ihm angestellt wurden, um die Menge von aufgenommenem Ammoniak und von abgegebenem Wasser zu erforschen, wenn die Verbindung auf folgende Weise entstanden wäre:

$$C^{24}H^{10}NO^{9} + NH^{5} - \dot{H} = C^{24}H^{12}N^{2}O^{8}.$$

Bödecker[1]) hat Columbin bereitet, indem er die Columbowurzel (von Cocculus palmatus) mit 70procentigem Alkohol auszog, den Spiritus aus der Lösung vollständig wieder abdestillirte, den Rückstand mit etwas Wasser vermischte und ihn dann mit Aether schüttelte, was er so oft wiederholte, als der Aether noch Columbin auszog. Ausser dem Columbin löst der Aether auch fettes Oel auf; aber dieses fette Oel bleibt grösstentheils in der geringeren Menge von Aether aufgelöst, wenn man die Lösung darin zum Krystallisiren des Columbins nur bis zu einem gewissen Grade verdunstet. Den Rest des Oels entfernt man aus dem Columbin durch wiederholte Umkrystallisirungen desselben mit Aether, bis es sich beim Erhitzen mit Essigsäure völlig auflöst und dabei keine Oeltröpfchen mehr abscheidet. Bödecker hat das Columbin bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus: Columbin.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 37.

	Gefunden		Berechnet
C^{42}	65,11	65,29	65,33
H^{22}	5,95	6,01	5,68
O^{14}	28,94	28,70	29,09.

Bei seinen Versuchen konnte er jedoch keine sichere Kenntniss von dem Atomgewicht dieses Körpers bekommen, aber er vermuthet doch in Bezug auf die Körper, worüber ich sogleich weiter Bericht erstatten werde, welche ebenfalls aus der Familie der Menispermeen herstammen, und welche auch 42 Atome Kohlenstoff enthalten, dass die Zusammensetzungsformel für das Columbin am wahrscheinlichsten $= C^{42}H^{22}O^{14}$ sey.

Berberin. Das *Berberin*, welches Bödecker [1]) schon früher in der Columbowurzel fand, bereitet er jetzt auf die Weise, dass er das zur Trockne verdunstete Alkohol-Extract von der Columbowurzel mit warmem Kalkwasser auszieht, und die dadurch erhaltene braunrothe Lösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, wobei sich ein amorpher Körper daraus niederschlägt. Setzt man dann mehr Chlorwasserstoffsäure zu der filtrirten Flüssigkeit, so schiesst daraus in einigen Tagen salzsaures Berberin an, welches dadurch gereinigt wird, dass man es in 85procentigem Alkohol löst und diese Lösung mit Aether vermischt, welcher das Salz in Gestalt eines hochgelben Pulvers abscheidet. Das bei + 110° getrocknete Salz fand Bödecker bei der Analyse zusammengesetzt aus:

	Gefunden von Bödecker aus Cocculus palmatus	Gefunden von Fleitmann aus Berberis vulgaris		Berechnet
C^{42}	62,78	62,89	62,53	62,81
H^{20}	5,07	5,44	5,67	4,97
Cl	9,06	9,13	9,80	8,83

1) Jahresb. XXIX, 464.

$= C^{42}H^{15}O^9NH^4Cl + \dot{H} =$ *ber*AmCl $+ \dot{H}$, und diese Formel ist durch die Bestimmung des Gehalts an Platin in dem Doppelsalz davon bestätigt worden, welche diesen Gehalt zu 17,58 Procent herausstellte. Dieser Gehalt entspricht der Formel $C^{42}H^{15}O^9NH^4Cl + PtCl^2$, welche einen Platingehalt von 17,53 Procent voraussetzt. Behandelt man das Berberin mit Kalkhydrat, so giebt es schon bei der Destillations-Temperatur Chinolin.

Columbosäure.

Der bei der Behandlung des Extracts mit Kalkwasser ungelöst gebliebene Theil, welcher, wie im Vorhergehenden angeführt worden ist, bei der Bereitung des Berberins erhalten wird, enthält eine eigenthümliche Säure, welche Bödecker *Columbosäure* nennt. Nach der Reinigung von eingemengtem Columbin wird die Columbosäure als eine gelbe firnissähnliche Masse erhalten, die sich nicht in Wasser auflöst, aber leichter in Essigsäure und sehr leicht in Aether. Sie schmeckt bitter, wird nicht von Salpetersäure angegriffen, aber sie wird von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und durch Wasser unverändert daraus wieder niedergeschlagen. Ihre Lösung in Alkohol wird nicht durch essigsaures Kupferoxyd gefällt, aber dagegen durch essigsaures Bleioxyd. Nach den damit ausgeführten Analysen betrachtet Bödecker die Columbosäure nach der Formel $C^{42}H^{21}O^{11} + 3\dot{H}$ zusammengesetzt. Von diesen 3 Atomen Wasser geht 1 bei + 100° und ein zweites bei + 115° daraus weg. Ihr Bleisalz, welches Bödecker als ein basisches betrachtet, würde nach dieser Formel aus $2C^{42}H^{21}O^{11}\dot{P}b + \dot{H}\dot{P}b + 5\dot{H}$ bestehen. Dasselbe verliert sein Wasser zwischen + 100° und 130°.

Bödecker stellt zuletzt die Frage auf, ob nicht die hier angeführten und in der Columbowurzel vorkommenden Körper unter sich von einander abhängig seyen, und zwar nach folgender Vorstellung:

$$C^{42}H^{18}NO^{9} + C^{42}H^{21}O^{11} + 8\dot{H} = 2C^{42}H^{44}O^{28} + NH^{5}$$

Berberin. Columbosäure. Columbin.

Pelosin. Im Zusammenhang mit dem hier erwähnten Körper hat Bödecker auch die in der Cissampelos Parreira vorkommende und von Wiggers darin entdeckte Base untersucht, welche zuerst Cissampelin und nachher *Pelosin* genannt worden ist. Dieses Pelosin erhielt er niemals krystallinisch, sondern es blieb bei dem Verdunsten seiner Lösungen in Alkohol und Aether in Gestalt eines amorphen blassgelben Firniss zurück. Bei einer partiellen Analyse fand er die bei + 120° getrocknete Base zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{56}	71,94	72,08	72,28
H^{21}	7,22	7,04	7,00
N	—	—	4,68
O^{6}	—	—	16,04,

was mit der Formel $C^{56}H^{18}O^{6}NH^{5}$ = *pel*Ak übereinstimmt.

Das Pelosin vereinigt sich leicht mit Wasser zu einem Hydrat, welches in Aether unlöslich ist. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ist dasselbe nach der Formel *pel*Ak + $3\dot{H}$ zusammengesetzt, indem er darin 8,21 Procent Wasser fand, während die Rechnung 8,27 Procent fordert. Dieses Wasser geht bei + 120° daraus weg.

Pelosin-Chlorammonium wird auf die Weise dargestellt, dass man Chlorwasserstoffsäuregas in eine Lösung von reinem Pelosin in Aether leitet. Es

schlägt sich dann weiss und flockig nieder und ist, wenn man es mit Aether ausgewaschen, rasch über Schwefelsäure und nachher bei + 110° getrocknet hat, nach der Formel *pel*AmCl zusammengesetzt. Dieses Salz löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, und diese Lösungen trocknen beim Verdunsten zu einem Firniss ein. In der Luft zieht das Salz rasch eine gewisse Quantität Wasser an, welche 2 Atomen entspricht.

Das *Platindoppelsalz*, welches nach dem Trocknen bei + 110° ebenfalls nur theilweise analysirt worden ist mit Resultaten, welche der Formel *pel*AmCl + $PtCl^2$ entsprechen, hat eine blassgelbe Farbe und ist ebenfalls amorph.

Chromsaures Pelosin-Ammoniumoxyd schlägt sich schön gelb nieder, wenn man eine Lösung von Pelosin-Chlorammonium mit saurem chromsaurem Kali versetzt. Beim Trocknen wird es leicht schmutzig gelbbraun und bei + 80° dunkelbraun. Beim Erhitzen über + 100° geht alles Organische weg, wobei sich Leukolin und Carbolsäure entwickeln, mit Zurücklassung von wenig Kohle und Chromoxyd. In Folge der Bestimmung des Gehalts an C, H und $\ddot{C}r$ wurde das über Schwefelsäure getrocknete Salz nach der Formel *pel*Am$\ddot{C}r$ + $\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden.

Endlich stellt Bödecker die Frage auf, ob nicht das Pelosin mit den von Maclagan und Tilley [1]) vor einigen Jahren in der Bebeerurinde entdeckten Bebeerin identisch sey.

Wird das Pelosinhydrat der Einwirkung des Lichts und der Luft ausgesetzt, so färbt es sich bald gelb, besonders wenn Wasser mitwirkt, und dabei entwi- Pellutein.

1) Jahresb. XXVI, 554.

ckelt sich Ammoniak. Nach beendigter Einwirkung löst sich das gebildete Product nicht mehr in Wasser auf, und bei der Behandlung mit Alkohol bleibt ein bedeutender Theil von einem huminartigen Körper davon unaufgelöst. Beim Verdunsten des Alkohols wird das neu gebildete Product erhalten, welches Pellutein genannt worden ist, in Gestalt einer firnissähnlichen Masse, welche dem Pelosin völlig ähnlich ist, mit Ausnahme seiner Unlöslichkeit in Aether und seiner dunkelgelben Farbe. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{42}	73,99	73,51
H^{21}	6,18	6,10
N	3,84	4,08
O^{7}	15,99	16,31,

welche Resultate zu der Formel $C^{42}H^{18}O^{7}NH^{3}$ führen. Diese Formel wurde durch die Bestimmung des Platingehalts in dem Platindoppelsalz dieser Base bestätigt, welches nach einer Mittelzahl von 3 Analysen = 17,8 Procent Platin enthält.

Kartoffel-Krankheit.

Griepenkerl[1]) hat die Asche von gesunden und kranken Kartoffeln analysirt, und in der der letzteren eine weit grössere Quantität von Kalkerde und Talkerde gefunden, als in der der gesunden. Er stellt daher die Frage auf, ob dieses nicht von einem geringeren Gehalt an diesen Stoffen in der Erde an den Stellen herrühren könne, wo die Kartoffel vorzugsweise von dieser Krankheit ergriffen werde, und er verspricht, durch weitere Versuche zu erforschen, wie es sich damit verhalten möge.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. 354.

Ragsky[1]) hat grüne und gelbe Maulbeerblätter einer quantitativen prüfung in Bezug auf ihren Gehalt an Stickstoff unterworfen, und er hat dabei gefunden, dass die grünen Blätter 3,995 bis 4,06 aber die gelben nur 1,609 bis 2,0 Procent Stickstoff enthalten. Die Untersuchung wurde hauptsächlich in der Absicht angestellt, um zu erfahren, in wie fern beide Blättersorten in chemischer Hinsicht von einander verschieden seien, da man gefunden hat, dass der Seidenwurm, wenn er mit solchen Maulbeerblättern gefüttert wird, welche mit gelben Blättern gemengt sind, stets einer grösseren Sterblichkeit ausgesetzt ist, als wenn man ihn mit bloss grünen Blättern nährt. Da nun in der Seide 17 Proc. Stickstoff enthalten sind, und daher dieser Grundstoff keineswegs als unwesentlich für das Fortkommen des Seidenwurms angesehen werden kann, so glaubt er, dass auf den geringeren Gehalt an Stickstoff in den gelben Maulbeerblättern bei der Ernährung des Seidenwurms eine gehörige Aufmerksamkeit gerichtet werden müsse. Maulbeerblätter.

Scharling[2]) hat in dem Saamen von Agrostemma Githago einen Körper angegeben, welchen er, zur Unterscheidung von Schulze's Agrostemmin, *Githagin* nennt, aber er hat dabei nicht die Frage berührt, ob diese beiden Körper identisch sind oder nicht. Das Githagin wird erhalten, wenn man die Saamen durch Ausziehen mit Aether von fettem Oel befreit, darauf die zurückgebliebene Aetherlösung mit Alkohol von 92° Tr. auszieht, und nun den Rückstand mit Alkohol von 84° Tr. auskocht, die vereinigten Githagin.

1) Wiener Acad. Berichte 1849. Jan. S. 51.

2) Oversigt over det Danske Vid. Selskabs Förhandl. 1849, p. 96.

und filtrirten Alkohol-Abkochungen verdunstet und den Rückstand mit Alkohol von 92⁰ Tr. behandelt. Beim Erkalten dieser letzten Lösungen scheidet sich das Githagin weiss, aber noch unrein ab. Man erhält mehr davon, wenn man die Lösung mit absolutem Alkohol vermischt. Dieses Githagin wird durch Auflösen in Wasser gereinigt, wobei Pflanzenleim ungelöst bleibt; dann wird die filtrirte Flüssigkeit mit neutralem essigsauren Bleioxyd ausgefällt, filtrirt und mit basischem essigsauren Bleioxyd versetzt, wodurch nun Githagin-Bleioxyd niedergeschlagen wird, welches ausgewaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die abfiltrirte Wasserlösung wird verdunstet, bis sich dabei eine gallertartige Masse zu zeigen anfängt. Beim Eintrocken bleibt dann das Githagin in Gestalt einer spröden, gummiähnlichen, gelbbraunen Masse zurück. Ausser diesem Verfahren hat Scharling noch zwei andere Bereitungsmethoden für das Githagin angegeben. Fällt man die concentrirte Lösung des Githagins in Wasser mit Alkohol, so erhält man dasselbe in Gestalt einer weissen stärkeähnlichen Masse, welche im Ansehen zwar der Stärke ähnlich ist, die aber doch einen der Seide ähnlichen Glanz und auf dem Bruch unter einem Mikroscop eine krystallinische Beschaffenheit zeigt. Setzt man das Githagin mehrere Stunden lang einer Temperatur von + 100⁰ aus, so zerspringt es mit vieler Heftigkeit in mehrere Stücke. Beim Verdunsten seiner Lösung in Wasser bleibt es als eine klare, gelbbraune, gummiähnliche Masse zurück, welche unter einem Mikroscope sich vollkommen amorph zeigt. Das Githagin löst sich nur unbedeutend in kaltem und in siedendem absoluten Alkohol und in Aether, aber dagegen ziemlich in 93 procentigem

Alkohol. Schwacher Spiritus löst es leicht auf, und noch leichter ist es in Wasser löslich. Es hat einen brennenden Geschmack, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, löst sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, und die Lösung färbt sich allmälig blaugrün. Die Lösung des Githagins in 85 procentigen Alkohol gibt eine gallertartige Masse, wenn man sie mit verdünnter Salpetersäure kocht, und diese Masse ist in Wasser unauflöslich, aber löslich in Spiritus. Kocht man das Githagin mit einen Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure, so bildet sich ein gelbes Product. Die Lösung des Githagins in Spiritus wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, aber nicht durch Platinchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul, Sublimat oder Gerbsäure. Das Githagin hat noch nicht auf eine solche Weise dargestellt werden können, dass es nach verschiedenen Bereitungen eine constante procentische Zusammensetzung hatte, auch glückte es nicht, eine bestimmte Verbindung von Githagin und einem unorganischen Körper darzustellen. Das Githagin ist sehr giftig.

Calloud[1]) hat folgende Bereitungsmethode für das Santonin angegeben: Man kocht 10 Kilogrammen Wurmsaamen mit 80 Liter Wasser und 600 Grammen kaustischem Kalk, und wiederholt dieses Auskochen noch einmal. Die filtrirte Abkochung wird bis auf 10—12 Liter verdunstet und mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, wodurch sich das Santonin und ein harzartiger Körper niederschlägt, welcher letztere durch Behandeln mit 50 Grammen kaustischem Ammoniak ausgezogen wird. Das dabei ungelöst bleibende Santonin wird in Spiritus aufgelöst, Santonin.

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XV, 106.

die Lösung mit Thierkohle behandelt und nach dem Filtriren krystallisiren gelassen, wobei man es rein erhält.

Caffee. Payen[1]) hat in den wissenschaftlichen Journalen des Jahres 1849 eine fast nur neue Auflage der Abhandlungen abdrucken lassen, welche über den Caffee schon früher von ihm mitgetheilt worden waren. Es wäre gut gewesen, wenn er dabei wenigstens Rücksicht auf die Einwürfe genommen hätte, welche ihm wider seine früheren Untersuchungen gemacht worden sind, und welche natürlicherweise immer gegen ältere Arbeiten in einer neueren Zeit gemacht werden können. Aber da auch dieses nicht einmal der Fall gewesen ist, und noch weniger neue Thatsachen angeführt worden sind, so kann man eigentlich keinen Grund erkennen, weshalb die Abhandlung mitgetheilt worden ist.

Saamen von Hedera Helix. Posselt[2]) hat in der Kürze einige Nachrichten über die Bestandtheile der Saamen von Hedera Helix mitgetheilt, deren fleischiger Theil einen stickstoffhaltigen und dem Emulsin etwas ähnlichen Körper, Fett, zwei eigenthümliche Säuren, Zucker, Pektin und unorganische Salze enthält. Das Fett wird durch Behandeln mit Aether ausgezogen, und dasselbe enthält sowohl Elain als auch Stearin. Das Stearin verseift sich schwierig und es bedarf das Schmelzen mit Kali, wenn die Verseifung vollständig stattfinden soll. Scheidet man dann die fette Säure aus der gebildeten Seife ab, so hat sie folgende Eigenschaften: Sie erstarrt krystallinisch, hat eine schöne weisse Farbe, erstarrt nach dem Umkrystallisiren bei + 30°, treibt

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 108.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 62.

Kohlensäure aus kohlensaurem Natron, und ihr Silbersalz enthält 27,4 bis 27,64 Proc. Silber. — Behandelt man die mit Aether ausgezogene Masse mit Alkohol so löst sich darin eine Säure auf, welche *Hederinsäure* genannt worden ist, und welche sich daraus abscheidet, wenn man den Alkohol bis auf ¼ davon abdestillirt. Die abgeschiedene Säure ist jedoch noch nicht rein, sondern gelb, aber wenn die Säure daraus rein dargestellt wird, was jedoch nur einmal und zwar zufälligerweise glückte, so bildet sie weisse Nadeln oder Blätter, welche schwach sauer reagiren, sich nicht in Wasser und in Aether, aber in concentrirtem Alkohol lösen. Die Hederinsäure treibt Kohlensäure aus und bildet neutrale Salze, welche jedoch nicht krystallisirt erhalten werden können, sondern sie bilden geléeartige Massen, welche sich in Alkohol auflösen. Schwefelsäure löst die Hederinsäure mit purpurrother Farbe auf. Bei + 100° verliert die Hederinsäure 5,42 Proc. an Gewicht, und in der so getrockneten Säure wurden bei der Analyse 66,43 Proc. Kohlenstoff und 9,41 Proc. Wasserstoff gefunden. Ihr Atomgewicht konnte wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden.

Ausser der Hederinsäure kommt noch eine andere Säure in dem Saamen von Hedera Helix vor, welche die Reindarstellung der Hederinsäure sehr erschwert. Wiewohl Posselt diese zweite Säure noch nicht in einem reinen Zustande darzustellen vermochte, so gibt er doch darüber an, dass sie in Wasser, Alkohol und Aether löslich sei. Er bekam sie dadurch, dass er die Saamen mit Essigsäure-haltigem Wasser auskochte, nachdem sie vorher mit Alkohol und Aether behandelt worden waren, die Abkochung mit essigsaurem Bleioxyd ausfällte, und die filtrirte Flüs-

sigkeit mit Ammoniak vermischte, wodurch ein gelber Niederschlag erhalten wurde, den er durch Schwefelwasserstoff zersetzte und darauf die davon abfiltrirte Lösung verdunstete. Die Salze dieser Säure sind gelb gefärbt. Die Säure reducirt die Salze von Silberoxyd und Quecksilberoxydul, und sie bildet mit Baryt, Kalk, Bleioxyd und Quecksilberoxyd unlösliche Verbindungen. Mit einer Lösung von Leim so wie auch mit den Salzen von Eisenoxydul und Eisenoxyd gibt sie keine Fällungen.

Natur der Gährung.

Schubert [1]) hat einige Versuche angestellt, um die Natur der Hefe zu erforschen, und dabei seine Beobachtungen mit denen von älteren Forschern zusammengestellt. Er zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass die Hefe nur in Folge ihrer porösen Beschaffenheit wirke, und dass Sauerstoff ursprünglich vorhanden sein müsse, wenn die Gährung ihren Anfang nehmen soll. Schubert führt an, dass er eine Lösung von Zucker mit Platinschwamm, Kohle, Bimstein, Asbest, gebranntem Thon, Thonerde, Eisenoxyd und Pektin in wenig Tagen in Gährung gebracht habe, dass aber davon die beiden zuerst genannten Körper die Gährung immer weit rascher und lebhafter hervorgerufen hätten, wie die übrigen Stoffe. Gegenwart von Salzen, besonders von saurem Ammoniumoxydsalzen, beschleunigen zwar häufig die Gährung, inzwischen verzögert sie dieselbe auch zuweilen. Zuletzt führt Schubert die Resultate von nicht weniger als 67 verschiedenen Weinsorten, so wie auch gewisse Betrachtungen darüber an, welche allerdings ihren Werth haben, die aber hauptsächlich einen technischen Zweck verfolgen, so dass ich glaube,

1) Poggend. Ann. LXXVII, 197. 397.

hier keinen Auszug daraus liefern zu müssen, sondern nur die, welche sich specieller für diesen Gegenstand interessiren, auf die Abhandlung zu verweisen.

Alkohol.

Despretz [1]) hat die Beobachtung gemacht, dass wenn man Alkohol mit flüssigem Stickoxydul in einem sehr dünnen Glasrohr vermischt, und dieses in ein Gefäss einsenkt, welches einen Brei von fester Kohlensäure und Aether enthält, und dann die ganze Vorrichtung unter die Glocke einer Luftpumpe bringt, der Alkohol dickflüssig wird und seine Durchsichtigkeit verliert. Es scheint selbst, dass er eine kleine Quantität Alkohol in fester Form erhalten habe.

Wein.

Vergnette-Lamotte [2]) hat Wein einer starken Kälte ausgesetzt. Dabei schied sich zuerst eine feste Masse ab, welche hauptsächlich aus saurem weinsauren Kali bestand mit färbenden und stickstoffhaltigen Körpern, und ausserdem ein flüssiger Körper, welcher bei — 6° erstarrte, und welcher bei der Destillation nur unbedeutende Mengen von Alkohol gab. Nachdem sich diese Körper daraus abgeschieden hatten, war der Wein reicher an Alkohol, aber er kann dann nicht einer Nachgährung unterworfen werden. Auch ist dadurch der Geschmack des Weins verbessert worden. Vergnette-Lamotte's Vermuthung, dass die blättrigen Krystalle, welche sich bei — 6° aus dem Wein absetzen, von bestimmten Verbindungen von Alkohol und Wasser ausgemacht würden, hat sich bei den von Boussingault [3]) darüber angestellten Versuchen nicht bestätigt. Boussingault

1) Compt. rend. XXVIII, 143.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 353.
3) Das. S. 363.

hat ausserdem gefunden, dass sowohl weisser Wein, welcher $12\frac{1}{2}$ Procent Alkohol enthält, als auch ein Gemisch von Wasser mit 13 Procent Alkohol beim Gefrieren vollständig erstarren, während Wasser, wenn es 15, 20 und 45 Procent Alkohol enthält, bei — 10° nicht zum Gefrieren gebracht werden kann.

Branntwein aus Vogelbeersaft. Liebig[1]) hat die Beobachtung gemacht, dass der Saft aus unreifen Vogelbeeren zuweilen von selbst in Gährung übergeht, und dass nach dieser Gährung durch Destillation fast 4 Procent von einem 40 procentigen Branntwein daraus erhalten werden können. Die Vogelbeeren müssen daher eine bedeutende Menge von Zucker enthalten. Liebig vermuthet, dass die Bildung von Kartoffelfuselöl verhindert werden könne, wenn man Weinbeersaft der Kartoffelmaische zusetzen würde.

Alkoholate. Chodnew[2]) hat einige Beiträge zur Erforschung der Frage geliefert, ob Alkoholate existiren. Er hat dabei die Angaben verändert, welche darüber im vorigen Jahresberichte, S. 155, nach Einbrodt mitgetheilt worden sind. Was zunächst die salpetersaure Talkerde anbetrifft, so krystallisirt sie nicht in langen Parallelepipeden mit quadratischer Basis, sondern in rhombischen Prismen, und sie entspricht immer der Formel $\dot{Mg}\ddot{\ddot{N}} + 6\dot{H}$. Bei + 110° bis 115° verliert dieses Salz 3 Atome Wasser, das vierte Wasseratom geht bei + 115 bis 120°, das fünfte zwischen + 120 und + 155° und das sechste bei + 210° daraus weg. Darüber hinaus erhitzt gibt das Salz Salpetersäure ab, und man erhält ein in Wasser unauflösliches basisches salpetersaures Talkerdesalz, zusammen-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 122.

2) Daselbst S. 241.

gesetzt nach der Formel $\dot{Mg}^5\ddot{\ddot{N}}$. Die krystallisirte neutrale salpetersaure Talkerde verliert über Schwefelsäure 4 Atome Wasser. Ein Doppelsalz von salpetersaurer Talkerde und salpetersaurem Ammoniumoxyd scheint nicht zu existiren. Um das Alkoholat der salpetersauren Talkerde darzustellen muss das Salz wasserfrei sein, und es ist in Folge einer vollständigen Analyse nach der Formel $\dot{Mg}\ddot{\ddot{N}} + 3C^4\overline{H}^6O^1$ zusammengesetzt. Das Alkoholat des Chlorcalciums wird durch die Formel $Ca\overline{Cl} + 2C^4\overline{H}^6O^2$ ausgedrückt, und es scheint ausserdem noch eine Verbindung $= Ca\overline{Cl} + 2C^4\overline{H}^6O^2 + 2\dot{\overline{H}}$ zu existiren. Diese beiden Salze sind vollständig analysirt worden.

Aether. Erklärung der Bildung desselben.

Mohr [1]) ist als Opponent wider die Berzelius'sche Aethyl-Theorie und wider die Weise aufgetreten, in welcher diese Theorie die Bildung von Aether aus Alkohol durch Einwirkung von Schwefelsäure erklärt. Ich will nicht die Einwürfe anführen, welche er gegen diese Theorie gemacht hat, sondern anstatt dessen die Erklärung der Aetherbildung vorlegen, welche Mohr als die richtige betrachtet. Von $C^4\overline{H}^6O^2$ und $2\dddot{S}$ werden $\dot{\overline{H}}$ und $C^4\overline{H}^5O^2 + \dddot{S}$ gebildet. Der Körper $C^4\overline{H}^5O^2$, welchen er *Aldid* nennt, tritt mit der $\dddot{S}$ in Verbindung und bildet damit *Aldidunterschwefelsäure*, aber auf eine solche Weise, dass sich die Elemente darin nachher im Zustande der zusammengesetzten Verbindung $= C^4\overline{H}^5S^2O^7$ befinden, welche Formel zugleich die rationelle Vereinigungsweise derselben ausdrückt. Die Verbindung $C^4\overline{H}^5S^2O^7$ wird nachher in erhöhter Temperatur in $2\dddot{S}$ und in 1 Atom Aether $= C^4\overline{H}^5O$ zersetzt, worauf die so wieder frei gewordene Schwefelsäure von Neuen auf dem Alko-

1) Archiv der Pharm. LVIII, 150. 259.

hol in derselben Art einwirkt, wie beim Beginn, also wieder $\dot{H}$ und $C^4H^5S^2O^7$ damit hervorbringt. — In derselben Art wirken auch andere Säuren bei der Aetherbildung ein, wie z. B. Essigsäure, welche mit dem Alkohol $\dot{H}$ und $C^4H^5O^2 + C^4H^5O^2$ hervorbringt. Aber da Mohr in diesem letzteren Ausdruck keine Essigsäure als vorhanden anerkennen will, so nimmt er an, dass die beiden Glieder $C^4H^5O^2 + C^4H^5O^2$ sich in einer amidähnlichen Verbindung befinden. Um Analogien nachzuweisen geht Mohr weiter zu theoretischen Betrachtungen mehrerer anderer Körper über, wie z. B. Rose's Sulfammon, welches er nicht als sulfaminschwefelsaures Ammoniumoxyd = $NH^2\ddot{S} + NH^4\ddot{S}$ betrachtet, sondern er hält es für am richtigsten, dass es durch die complexe Form NH^3O^2S ausgedrückt werde. Eben so sollen Harnstoff und Schiesswolle als in ihrer Art amidähnliche Verbindungen zu betrachten sein.

Apparat zur Bereitung von Aether. Soubeiran[1]) hat die Beschreibung eines von ihm angewandten Apparats zur Bereitung von Aether mitgetheilt. Er bemerkt dabei, dass bei dieser Operation am Vortheilhaftesten eine Temperatur von + 130° anzuwenden sei, und dass sich, wenn die Temperatur höher gesteigert werde, ein gasförmiger Kohlenwasserstoff entwickele.

Aethyl. Isolirung desselben. Im vorigen Jahresberichte, S. 475, erwähnte ich, dass Franckland durch Behandlung von Cyanäthyl mit Kalium Methyl erhalten habe. Derselbe Chemiker[2]) hat nun seine Untersuchungen über die Isolirung organischer Radicale fortgesetzt, und es ist ihm

1) Journ. de Pharm. XVI, 321.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 171.

geglückt, das Aethyl darzustellen, dadurch, dass er einen weniger elektropositiven Körper, als Kalium, auf eine einfachere und in Betreff der Vereinigungskraft der Elemente schwächere Aethylverbindung, als früher, einwirken liess. Zu diesem Zweck bereitete er nämlich *Jodäthyl* auf die Weise, dass er 23 Theile Jod allmälig zu einem eiskalten Gemisch von 7 Theilen Phosphor und 35 Theilen absolutem Alkohol setzte, die dabei erhaltene Flüssigkeit im Wasserbade der Destillation unterwarf, das Destillat mit Wasser wusch und nun mit Jod bis zur anfangenden Färbung versetzte. Darauf wurde es über Chlorcalcium getrocknet, zweimal rectificirt über Chlorcalcium, Quecksilber und reinem Bleioxyd, um es dadurch von Wasser, freiem Jod und von Jodwasserstoffsäure vollkommen zu befreien. Das so dargestellte Jodäthyl siedete bei + 71°,5 bis 72°,2 und sein specif. Gewicht war = 1,9464 bei + 16°. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus: Jodäthyl.

	Gefunden	Berechnet
C^4	15,48	15,42
H^5	3,18	3,20
J	—	81,38,

was der Formel C^4H^5J entspricht.

Wird das so dargestellte Jodäthyl in einem starken zugeblasenen Glasrohr mit einem Ueberschuss von fein zertheiltem Zink einer Temperatur von + 150° ausgesetzt, so bilden sich weisse Krystalle an dem Glase und auf dem Zink, während ein farbloses dünnflüssiges Liquidum entsteht, welches ungefähr der Hälfte des angewandten Jodäthyls im Volum entspricht. Wenn man dann nach 2 Stunden, wo die Reaction beendigt zu sein scheint, die Spitze des zugeblasenen Glasrohrs unter Wasser öffnet, so strömt daraus un-

gefähr das 40fache Volum (von dem Liquidum) eines Gases a hervor, welches ätherartig riecht, mit heller Flamme verbrennt, und welches rasch und vollständig von absolutem Alkohol absorbirt wird. Löst man die in dem Glasrohr zurückgebliebene weisse Krystallmasse in destillirtem Wasser auf, so entwickelt sich daraus ein anderes Gas b, welches in seinen Eigenschaften dem ersteren sehr ähnlich ist.

Um das Gas a von eingemengtem Jodäthyl zu reinigen, und um sich dabei zugleich darüber zu vergewisseren, dass es nicht durch Diffusion mit atmosphärischer Luft verunreinigt sei, liess er es 24 Stunden lang über einer schwachen Lösung von Schwefelkalium stehen. Nachdem es dann noch weiter durch kaustisches Kali gereinigt worden war, hatte es 1,5250 specif. Gewicht. Analytische Untersuchungen stellten dann heraus, dass es ein Gemenge von mehreren Gasen war, procentisch gemengt nämlich aus

Aethyl	50,03
Methyl	25,79
Elayl	21,70
Stickgas	2,48,

nach welcher Zusammensetzung das berechnete specifische Gewicht = 1,5038 sein müsste.

War das Gas b auf die Weise bereitet worden, dass die in dem Rohr zurückbleibende krystallinische Masse nach einer 12stündigen Ruhe mit Wasser behandelt wurde, so zeigte es sich procentisch zusammengesetzt aus

Elayl	2,78	
Aethyl	74,81	71,97
Methyl	22,41	25,25,

wurde es dagegen sogleich nach beendigter Entwi-

ckelung des Gases a dargestellt, so zeigte es sich bei eudiometrischen Versuchen frei von eingemengtem Elayl, und bestehend nur aus

Aethyl	47,93
Methyl	52,07.

In Bezug auf diese Versuche ist Franckland der Ansicht, dass die Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl ganz einfach nach der Gleichung $C^4H^5J + Zn = C^4H^5 + ZnJ$ stattfinde, dass aber das so abgeschiedene Aethyl zugleich auch einem Theil nach zersetzt werde in gleiche Volumina Elayl und Methyl, indem $C^4H^5 = C^2H^2 + C^2H^3$. Ausserdem hält es Franckland für wahrscheinlich, dass das Methyl mit dem Jodzink eine Verbindung in einem bestimmten Verhältnisse eingehe, welche die vorhin angeführte krystallinische Masse constituire. Da Methyl und Elayl wahrscheinlich einen niedrigeren Siedepunkt haben als Aethyl, so versuchte Franckland, ob nicht vielleicht das Gas, welches zuletzt aus dem Rohre hervorströmte, als davon die Spitze abgebrochen wurde, reines Aethylgas sein könne, und diese Vermuthung fand er denn auch durch die Analyse bestätigt, indem dieses Gas sein 6½fache Volum Sauerstoffgas zur Verbrennung erforderte und damit sein 4faches Volum Kohlensäuregas hervorbrachte. Um jedoch zu entscheiden, ob auch das hierbei entwickelte Gas einfach und nicht ein Gemenge von zwei Gasen war, so stellte Franckland Diffusions-Versuche damit an, und dabei fand er, dass sowohl die relativen Verhältnisse zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff nicht verändert wurden, und dass auch das Graham'sche Gesetz: nach welchem die Schnelligkeit, womit ein Gas diffundirt, im directen Verhältnisse zu ihrem Volum und im umgekehrten Verhältnisse zu den Qua-

dratwurzeln ihrer Dichtigkeit steht, für dieses Gas gültig ist.

Das Aethylgas ist farblos, riecht schwach ätherartig, und dieser Geruch verschwindet, wenn man es eine Zeitlang mit rauchender Schwefelsäure in Berührung stehen lässt. Seine Formel ist = C^4H^5. In der Voraussetzung, dass sich 2 Volumen Kohlengas und 5 Volumen Wasserstoffgas zu 1 Volum condensirt haben, ist das berechnete specif. Gewicht für dieses Gas = 2,00394, berechnet nach den Diffusions-Versuchen aber = 2,0481, und durch directe Wägung wurde es = 2,0462 gefunden. Mit Methylgas verunreinigtes Aethylgas lässt sich nicht bei — 18° condensiren, aber bei + 3° lässt es sich in einem Oersted'schen Condensations-Apperate bei 2½ Atmosphären-Druck verdichten, und es bildet dann ein farbloses, durchsichtiges, dünnflüssiges Liquidum, dessen Siedepunkt also bei gewöhnlichem Atmosphären-Druck bei — 23° C sein muss. Von Wasser wird es nicht aufgelöst. Aber Alkohol löst das Aethylgas leicht auf, und absorbirt dieser sein 18,13fache Volum bei 744mm Druck und bei + 14°,2; setzt man dann ein wenig Wasser hinzu, so geht das Aethyl aus dem Alkohol wieder gasförmig weg. Es verändert sich nicht durch rauchende Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure oder Chromsäure. Mit Schwefel und Jod vereinigt es sich nicht, selbst nicht beim Erhitzen, aber dann bildet sich Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Kohle. Ein Gemisch von 1 Volum Aethylgas und ½ Volum Sauerstoffgas verändert sich nicht, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur über Platinschwamm leitet; erst beim schwachen Glühen beginnt der Platinschwamm zu glühen, und dann bildet sich unter Abscheidung von etwas Kohle Was-

ser und ein Gas, welches wahrscheinlich Grubengas ist. Das Aethylgas wird nicht von Antimonsuperchlorid absorbirt, selbst nicht im Sonnenlicht. Chlor wirkt im Dunklen nicht darauf ein, setzt man ein Gemisch gleicher Volumen von diesem beiden Gasen dem Einfluss von diffusem Licht aus, so vereinigen sie sich augenblicklich zu einer farblosen Flüssigkeit. Brom wirkt ebenfalls auf Aethylgas ein, wenn man es damit dem directem Sonnenlichte und gelinder Erhitzung aussetzt.

Erhitzt man ein Gemisch von gleichen Volumen Wasser und Jodäthyl mit Zink in einem verschlossenen Rohre bis zu + 150°, so findet ebenfalls die Zersetzung statt, aber viel rascher, und wenn man dann nach 2 Stunden unter Schwefelkalium-haltigem Wasser die Spitze des Rohrs abbricht, so strömt ein Gas hervor, welches farblos ist, sich nicht in Wasser löst, aber von Alkohol aufgelöst wird, welches bei + 8°,8 und 665°,5mm Druck sein 1,22fache Volum davon absorbirt. Es hat einen schwachen ätherartigen Geruch, der durch Behandeln mit Alkohol oder Schwefelsäure verschwindet. Bei — 18° wird es noch nicht flüssig. Chlor wirkt im Dunklen nicht darauf ein, aber in diffusem Tageslichte verschwindet bald die Farbe des Chlors. Mit Jod und Schwefel vereinigt es sich nicht, selbst nicht beim Erhitzen. Diese Verhältnisse, so wie auch die procentische Zusammensetzung, welche der des *Methyls* entspricht, weisen aus, dass dieses Gas identisch ist mit dem Methyl, wie es durch Einwirkung von Kalium auf Cyanmethyl oder durch Elektrolyse der Essigsäure erhalten wird. Das Methylgas kann nicht condensirt werden, wenn man es bei + 3° dem Druck von 20 Atmosphären aussetzt.

Die weisse Salzmasse, welche in dem Rohre zurückbleibt, hat einen ätherartigen Geruch, aber sie enthält keinen organischen Körper, sondern sie ist nur basisches Jodzink.

Die Bildung des Methyls bei dieser Operation wird durch folgende Vorstellung erklärt:

$$C^4H^5J + \dot{H} = 2(C^2H^5) + \dot{Z}nZnJ,$$

und Franckland empfiehlt, auf diese Weise das Methyl zu bereiten.

Wendet man bei dieser Operation Alkohol, anstatt Wasser, an, so bildet sich ebenfalls Methyl, aber dann entsteht gleichzeitig auch Aether, wie die folgende Vorstellung darlegt:

$$C^4H^5J + C^4H^6O^2 + 2Zn = 2(C^2H^5) + C^4H^5O + \dot{Z}nZnJ.$$

Erhitzt man gleiche Volumen Jodäthyl und Aether mit Zink in einem verschlossenen Rohr bis zu + 150° so lange, bis die Zersetzung vollendet worden ist, so erhält man eine dickflüssige, ölartige, nicht erstarrende Masse, und beim Abbrechen der Spitze entwickeln sich nur wenige Cubiczolle Gas, aber nach einem Zusatz von Wasser entwickelt sich eine reichliche Menge von Gas, und abgesehen von einer geringen Menge Stickgas zeigte sich dieses Gas in 100 Theilen gemengt aus:

Aethyl	27,68
Methyl	68,22
Elayl	4,10.

Erhitzt man das Jodäthyl mit Eisen, Blei, Kupfer oder Quecksilber bis zu + 150° — 200°, so zersetzt sich kaum eine Spur davon. Arsenik zersetzt es leicht bei + 160°, und dann bildet sich eine blutrothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten in schö-

nen Krystallen anschiesst, welche wahrscheinlich Arsenikjodid = AsJ^3 sind. Beim Abbrechen der Spitze zeigte sich das Rohr luftleer, und es entwickelte sich kein Gas, selbst als dann Wasser hineingebracht wurde. Das überschüssige Arsenik hatte einen dem Antimon ähnlichen Metallglanz. Zinn verhält sich dem Arsenik sehr ähnlich; beim Abbrechen der Spitze entwickelt sich aus dem Rohr kein Gas, selbst nicht, wenn dann Wasser hineingebracht wurde, und dieses Wasser löst nichts von dem beim Erkalten krystallisirten Zinnjodid auf. Kalium verhält sich ähnlich wie Zink, aber da alles Kalium an der Oberfläche Kalihydrat enthält, so findet sich in dem entwickelten Gase immer Wasserstoffgas.

Francklând [1]) hat nachher diese Untersuchungen fortgesetzt und er hat in Folge derselben kurze Nachrichten über eine neue Klasse von organischen Körpern mitgetheilt, welche Metalle, Phosphor u. s. w. enthalten. Er giebt nämlich an, dass wenn man Jodmethyl mit Zink behandelt, sich Methylgas entwickelt, während in dem zur Zersetzung angewandten Rohr ein weisser krystallinischer Rückstand bleibt, der sich beim Behandeln mit Wasser entzündet und Grubengas entwickelt. Wird dieser Rückstand in einer Atmosphäre von trocknem Wasserstoffgas destillirt, so geht eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit über, welche einen durchdringenden und höchst widrigen Geruch besitzt, und welche, wenn sie mit der Luft oder mit Sauerstoffgas in Berührung kommt, sich entzündet und mit einer glänzenden, blaugrünen Flamme verbrennt, wobei Zinkoxyd gebildet wird. Die Verbindung zersetzt Wasser eben so kräftig wie

Zinkmethyl.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 213.

Kalium, und die Zersetzungsproducte sind Zinkoxyd und Grubengas in dem Atomverhältnisse wie 1:2, woraus folgt, dass sie nach der Formel C^2H^5Zn zusammengesetzt ist, welche Zusammensetzung ausserdem durch eine Analyse bestätigt gefunden worden seyn soll. Die Zersetzung durch Wasser geschieht dann nach: $C^2H^5Zn + \dot{H} = \dot{Z}n + 2CH^2$. Franckland glaubt, dass dieser Körper direct mit Sauerstoff, Chlor u. s. w. vereinigt werden könne, und er nennt ihn als zusammengesetztes Radical *Zinkmethyl*.

Eine analoge Aethyl-Verbindung soll bei der Behandlung des Jodäthyls mit Zink erhalten werden, und die Zersetzung derselben durch Wasser — $C^4H^5Zn + \dot{H} = \dot{Z}n + 2C^2H^3$ — erklärt die Bildung von Methyl bei den vorhin angeführten Versuchen, so wie auch das Verhalten des krystallinischen Rückstandes gegen Wasser und Alkohol.

In Folge dieser Verhältnisse hält es Franckland für wahrscheinlich, dass bei der Behandlung des Jodäthyls mit Arsenik und Zinn diese Metalle mit dem Aethyl zu Kakodyl-ähnlichen Radicalen in Verbindung treten, und dieses um so viel mehr, da das Product von Arsenik einen dem Kakodyl ähnlichen Geruch besitzt. Er glaubt selbst, dass Kakodyl erhalten werde, wenn man Jodmethyl mit Arsenik behandelt. Er hat ferner gefunden, dass die Jodide von Methyl, Aethyl u. s. w. leicht durch Phosphor zersetzt werden, und da sich dabei kein Gas entwickelt, so vermuthet er, dass auf diese Weise phosphorhaltige Basen, welche der von Thénard[1]) entdeckten entsprechen, hervorgebracht werden können, und dass die

---

1) Jahresb. XXVIII, 313.

rationelle Formel von Thénard's $C^6\bar{H}^9P = (C^2\bar{H}^5)^3P$ sey. Daher hält er es für wahrscheinlich, dass in dieser Art die folgenden Verbindungen würden hervorgebracht werden können:

Wasserstoff-Reihe	Methyl-Reihe	Aethyl-Reihe	Butiryl-Reihe
$\bar{H}Zn$	$(C^2\bar{H}^5)Zn$*	$(C^4\bar{H}^5)Zn$*	$(C^6\bar{H}^7)Zn$
$\bar{H}^2As$	$(C^2\bar{H}^5)^2As$*	$(C^4\bar{H}^5)^2As$	$(C^6\bar{H}^7)^2As$
$\bar{H}$*Sb*	$(C^2\bar{H}^5)^xSb$	$(C^4\bar{H}^5)^xSb$	$(C^6\bar{H}^7)^xSb$
$\bar{H}^3P$	$(C^2\bar{H}^5)^3P$*	$(C^4\bar{H}^5)^3P$*	$(C^7\bar{H}^7)^3P$.

Valyl-Reihe	Amyl-Reihe	Phenyl-Reihe
$(C^8\bar{H}^9)Zn$	$(C^{10}\bar{H}^{11})Zn$	$(C^{12}\bar{H}^5)Zn$
$(C^8\bar{H}^9)^2As$	$(C^{10}\bar{H}^{11})^2As$	$(C^{12}\bar{H}^5)^2As$
$(C^8\bar{H}^9)^xSb$	$(C^{10}\bar{H}^{11})^xSb$	$(C^{12}\bar{H}^5)^xSb$
$(C^8\bar{H}^9)^3P$	$(C^{10}\bar{H}^{11})^3P$	$(C^{12}\bar{H}^5)^3P$,

wovon die, welche mit einem Stern versehen, bereits dargestellt worden sind.

Phosphorsaures Aethyloxyd, Biätherphosphorsäure.

Vögeli[1] hat das Verhalten der Phosphorsäure gegen Aether untersucht. Bei einer Wiederholung von Zeise's[2] Versuchen über die Phosphorverbindung, welche in einer Lösung von Phosphor in Aether gebildet werden sollte, glaubt er gefunden zu haben, dass der Phosphor nicht eher eine Wirkung auf den Aether ausübe, als bis er oxydirt worden ist.

Durch die Untersuchungen von Lassaigne, Pelouze und Liebig kennen wir bereits schon eine Aetherphosphorsäure, welche Salze nach der Formel $\dot{R}^2\dot{A}e\dddot{\bar{P}}$ oder vielleicht richtiger $2\dot{R}^3\dddot{\bar{P}} + \dot{A}e^3\dddot{\bar{P}}$ bildet. Vögeli hat nun gefunden, dass wenn man wasserfreie Phosphorsäure mit reinem Aether behandelt, was am besten auf die Weise geschieht, dass man

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 180.
2) Jahresb. XXII, 496.

der Säure unter einer Glocke die Dämpfe von Aether oder Alkohol absorbiren lässt, sie in Zeit von 8—14 Tagen wie Syrup dickflüssig wird. Verdünnt man dann diesen Syrup mit Wasser und sättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, so scheidet sich ein schwer lösliches Barytsalz ab, von dem man noch mehr in Gestalt einer krystallinischen Masse bekommt, wenn man die Lösung weiter verdunstet. Sättigt man den mit Wasser verdünnten Syrup mit kohlensaurem Bleioxyd, so bildet sich ein schwer lösliches Bleisalz, nach dessen Abfiltration die Flüssigkeit nach weiterem Verdunsten ein Salz in dem Thein ähnlichen Krystallen giebt, welches sich leicht in kaltem und noch leichter in warmem Wasser, sehr leicht auch in verdünntem Alkohol, aber schwer in kaltem absoluten Alkohol auflöst, während es sich in dem letzteren leicht löst, wenn man es damit erwärmt. Dieses im Ansehen dem Thein ähnliche Bleioxydsalz wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefundenes Mittel	Berechnet
Bleioxyd	43,41	43,44
Phosphorsäure	27,63	27,77
Kohlenstoff	18,36	18,66
Wasserstoff	3,98	3,90
Sauerstoff	6,72	6,23,

was der Formel $\dot{Pb}\dot{A}e^{2}\ddot{\bar{P}} = \dot{Pb}^{3}\ddot{\bar{P}} + 2\dot{A}e^{3}\ddot{\bar{P}}$ entspricht. Da von dem Aethyloxyd 2 Atome gegen 1 Atom von der unorganischen Base in die Verbindung eintreten, so nennt Vögeli die darin enthaltene Säure *Biätherphosphorsäure*. Das *Kalksalz* dieser Säure wurde ebenfalls vollständig analysirt und nach der Formel $\dot{Ca}\dot{A}e^{2}\ddot{\bar{P}} = \dot{Ca}^{3}\ddot{\bar{P}} + 2\dot{A}e^{3}\ddot{\bar{P}}$ zusammengesetzt gefunden. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, schwieriger in verdünntem Alkohol, und nur unbedeutend in

absolutem Alkohol. Es krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Gruppen und aus schwachem Alkohol in Nadeln. — Die Salze von *Talkerde*, *Kupferoxyd* und *Nickeloxydul* sind alle leicht löslich in Wasser; das erstere kann nur schwierig in Krystallen erhalten werden, das Kupfersalz gar nicht, und das Nickelsalz schiesst beim Erkalten einer concentrirten Lösung in Blättern an, welche Krystallwasser enthalten. Das Barytsalz krystallisirt in Nadeln und Blättern.

Wird das angeführte Bleioxydsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Wasserlösung über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man nur einen Syrup, aus dem sich keine Krystalle absetzen.

Erhitzt man das Bleioxydsalz im Oelbade über seinen Schmelzpunkt + 180° hinaus, so zersetzt es sich, mit Entwickelung weisser Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer wasserklaren Flüssigkeit condensiren, während ein sehr unangenehmer Geruch wahrgenommen wird. Geschieht das Erhitzen bis zu + 190° und erhöht man zuletzt die Temperatur bis zu + 200°, bis nichts mehr übergeht, so erhält man am Ende einen Rückstand von ungefähr 57,5 Procent β(pyro)phosphorsaurem Bleioxyd. Das Destillat ist nicht sauer, schmeckt ekelhaft, und lässt sich mit Aether, Alkohol und Wasser vermischen. Es kocht ungefähr bei + 101°. Wird es von anhängendem Wasser dadurch befreit, dass man es eine Zeit lang über geschmolzenem kohlensaurem Kali stehen lässt, so hat sich der Siedepunkt zwar auf + 142°,5 erhöht, aber es ist wahrscheinlich auch dann noch wasserhaltig, wie es nach seiner procentischen Zusammensetzung scheinen will:

	Gefundenes Mittel	Berechnet
Phosphorsäure	38,08	39,15
Kohlenstoff	38,31	39,47
Wasserstoff	8,59	8,22
Sauerstoff	15,02	13,16

was gut mit der Formel $(C^4H^5O)^3\ddot{\ddot{P}} = \dot{A}e^3\ddot{\ddot{P}}$ übereinstimmt, und also ausweist, dass diese Verbindung neutrales «phosphorsaures Aethyloxyd ist, dass sich aber auch noch Wasser darin vorfindet.

Bichlorspirsaures Aethyloxyd.

Cahours [1]) hat bichlorspirsaures Aethyloxyd auf die Weise dargestellt, dass er Chlorgas in spirsaures (salicylsaures) Aethyloxyd einleitete, welches im Wasserbade erwärmt gehalten wurde. Die Flüssigkeit erstarrte dabei bald zu einer Masse, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Das bichlorspirsaure Aethyloxyd bildet dann farblose glänzende Tafeln, welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{18}	45,65	45,79	45,95
H^8	3,36	3,52	3,41
Cl^2	30,41	—	30,21
O^6	—	—	20,43,

was der Formel $C^4H^5O + C^{14}H^3Cl^2O^5$ entspricht.

Binitrospirsaures Aethyloxyd.

Behandelt man das salicylsaure Aethyloxyd mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, so erhält man ein Product, welches sich in siedendem Alkohol auflöst, und welches daraus beim Erkalten in schwach gelben Blättern anschiesst. Das so hervorgebrachte Product wurde zusammengesetzt gefunden aus:

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 461.

	Gefunden		Berechnet
C^{18}	42,28	42,33	42,19
H^{8}	3,22	3,16	3,12
N^{2}	10,70	—	10,94
O^{14}	—	—	43,75,

was Cahours mit der Formel $C^4H^5O + C^{14}\frac{H^3}{\ddot{N}^2}O^5$ repräsentirt. Er nennt diesen Körper *Ether salicylique binitrique* oder *binitrospirsaures Aethyloxyd*, in Bezug auf die Bildung desselben dadurch, dass 2 Aequivalente Wasserstoff in der Spirsäure durch 2 Atome $\ddot{\ddot{N}}$ substituirt wären. Durch Kochen mit kaustischem Kali verwandelt sich diese Aetherart in Alkohol und in binitrospirsaures Kali. Mehr darüber kommt weiter unten vor.

Debus [1]) hat die Einwirkung des Ammoniaks auf den Körper untersucht, welcher durch den Einfluss von Jod auf Kalium-Aethyloxysulfocarbonat (xanthogensaures Kali) [2]) gebildet wird, und welcher wahrscheinlich nach der Formel $\dot{A}e\ddot{C}^2 + 2\acute{A}e\ddot{C}^2$ zusammengesetzt ist. Zu diesen Versuchen wendet man am besten Kalium- oder Blei-Aethyloxysulfocarbonat an, und stellt das erstere am besten nach Sacc's Methode dar, aber das letztere auf folgende Weise: Man vermischt eine Lösung von Kali in Alkohol mit einer der Quantität des Kali's entsprechenden Quantität von Schwefelkohlenstoff und Bleioxydhydrat unter fortwährendem Umrühren, und lässt dann die Mischung 6 — 8 Stunden lang ruhig stehen. Dabei scheiden sich Schwefelblei und grosse Krystalle von Blei-Aethyloxysulfocarbonat ab, während ein anderer Theil des Bleioxyds von dem Kali aufgelöst wird. Der

Einwirkung von Ammoniak auf Aethyl-bioxysulfocarbonat.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 1.
2) Jahresbericht XXVIII, 414.

Niederschlag wird abfiltrirt und die Flüssigkeit bis zur anfangenden Trübung mit Wasser verdünnt, worauf sich das Bleisalz bald in langen farblosen Nadeln daraus absetzt. Dieses Bleisalz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und in Aether. Unter Wasser wird es mit Abscheidung von Schwefelblei, Schwefeläthyl und einer Säure zersetzt, welche wahrscheinlich dithionige Säure ist. Verdünnte Salpetersäure verwandelt es nach einigen Stunden in einen fettartigen Körper, der durch längere Berührung mit der Säure oder durch eine stärkere Säure in ein Oel übergeht, mit Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd. Chromsaures Kali verwandelt es im Sieden in ein braunes Pulver, und durch Schwefelwasserstoff wird es nicht geschwärzt. Die Analyse des Salzes gab Resultate, nach welchen die Zusammensetzung desselben durch die Formel $(\dot{\mathrm{Pb}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Ae}}\ddot{\mathrm{C}}) + 2(\overset{\prime\prime}{\mathrm{Pb}}\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}} + \ddot{\mathrm{Ae}}\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}})$ ausgedrückt wird. Das in Rede stehende Bleisalz fängt schon bei + 122° an sich zu zersetzen, und in noch höherer Temperatur destillirt ohne Gasentwickelung bei + 140° ein gelbes und nach unreinem Cyanäthyl riechendes Oel über, wobei so viel Schwefelblei zurückbleibt, dass es die Hälfte vom angewandten Salz beträgt. Des so erhaltene Destillat, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol auflöst, kann nicht durch Rectification gereinigt werden, weil sich dabei der Siedepunkt desselben von + 50° bis zu + 300° erhöht.

Rührt man das Blei-Aethyloxysulfocarbonat mit gewöhnlichem Spiritus an, und setzt man allmälig Jod hinzu, bis die braune Färbung dadurch nicht wieder verschwindet, so erhält man, wenn die von dem gebildeten Jodblei abfiltrirte Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum Wasser vermischt und dann 10 — 22

Stunden lang in einer Temperatur von + 12° ruhig stehen gelassen wird, ein Salz in kleinen weissen Prismen angeschossen, welche *Aethyl-bioxysulfocarbonat* sind, und welche dadurch von Jodblei gereinigt werden, dass man sie umkrystallisirt. Wendet man Kalium-Aethyloxysulfocarbonat für die Darstellung des Aethyl-bioxysulfocarbonat an, so kann man sogleich nach der Behandlung mit Jod die Alkohollösung mit Wasser verdünnen und das Gemisch einige Stunden lang ruhig stehen lassen, indem nun die neue Verbindung anschiesst, während Jodkalium aufgelöst bleibt. Hat man zu wenig Alkohol gegen das Kaliumsalz angewandt, so scheidet sich das Aethyl-bioxysulfocarbonat beim Verdünnen mit Wasser in Gestalt eines Oels ab, welches dann allmälig krystallisirt.

Das Aethyl-bioxysulfocarbonat schiesst aus verdünnten Lösungen in concentrisch gruppirten, glänzenden Prismen oder Tafeln an. Es hat einen senfähnlichen Geschmack, schmilzt bei + 28° zu einem gelben übelriechenden Oel, welches erst einige Stunden nach dem Erkalten wieder erstarrt. Nach dem Erwärmen bis zu + 100° — 120° erstarrt es nicht wieder beim Erkalten, wiewohl es im Uebrigen seine Eigenschaften nicht verloren hat, und diese unkrystallisirbare Modification wird auch erhalten, wenn man das Jod rasch in die Lösung von dem Kalium-Aethyloxysulfocarbonat einträgt, weil sich dann die Flüssigkeit erhitzt, und was Wasser dann daraus abscheidet, krystallisirt nicht. Erhitzt man das Aethyl-bioxysulfocarbonat bis zu + 160°, so färbt es sich gelber, und unter Entwickelung von Gasblasen destilliren neutrales Aethyl-oxysulfocarbonat, Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure über. Die Bildung desselben wird auf folgende Weise erklärt:

$$(\dot{A}e\ddot{C} + \dot{r}\ddot{C}) + 2(\acute{A}e\acute{\acute{C}} + \acute{r}\acute{\acute{C}}) + 3J = (\bar{A}e\ddot{C}^2 + 2\acute{\acute{A}}e\acute{\acute{C}}^2) + 3rJ,$$

und seine Zersetzung in höherer Temperatur:

$$2(\bar{A}e\ddot{C}^2 + 2\acute{\acute{A}}e\acute{\acute{C}}^2) = 2(\dot{A}e\ddot{C} + 2\acute{A}e\acute{\acute{C}}) + 3\acute{\acute{C}} + 3\ddot{C} + 6S.$$

Es löst sich leicht in Aether und in wasserfreiem Alkohol, und diese Lösungen werden nicht durch essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd und durch die meisten Metalloxydsalze gefällt; kocht man aber die Lösung mit dem Silbersalz, so schlägt sich Schwefelsilber nieder. Bei der Analyse fand es Debus zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	29,75	29,80
Wasserstoff	4,18	4,27
Sauerstoff	—	—
Schwefel	—	53,50,

welches Resultat mit dem übereinstimmt, was Dessains gefunden hat. Ausserdem vermuthet Debus, dass der von Zeise unter dem Namen Xanthelen [1]) beschriebene Körper nichts anderes als eine isomerische Modification von diesem Aethyl-bioxysulfocarbonat sey.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine Lösung von dem Aethyl-bioxysulfocarbonat, so erhitzt sich die Flüssigkeit und trübt sich durch abgeschiedenen Schwefel. Unterbricht man das Einleiten, sobald sich die Flüssigkeit wieder abgekühlt hat, und lässt man dann die filtrirte Flüssigkeit im luftleeren Raume bis zur Trockne verdunsten, so effloreseirt der Rückstand fast vollständig, kleine Nadeln von Ammonium-Aethyloxysulfocarbonat bildend, die mit einem ölartigen Körper durchtränkt sind. Durch Behandeln mit Aether kann man dieses Oel ausziehen, welches dann

1) Jahresb. XXVII, 518.

beim Verdunsten des Aethers zurückbleibt; dasselbe riecht nach Knoblauch und ist *Xanthogenamid* genannt werden. Nach einiger Zeit oder unter 28° erstarrt dieses Oel zu rhombischen Tafeln. Xanthogenamid.

Verdunstet man die Lösung von Ammonium-Aethyloxysulfocarbonat in Wasser beim Zutritt der Luft, so zersetzt sich ein Theil davon in Schwefelammonium und in Schwefelcyanammonium, aber im luftleerem Raume kann die Lösung unzersetzt verdunstet werden. Im Wasserbade verflüchtigt sich das Salz mit den Wasserdämpfen. Es schiesst in glänzenden Krystallen an, welche dem Harnstoff ähnlich aussehen. Kocht man eine Lösung davon mehrere Tage lang, so bilden sich neue Producte, welche jedoch noch nicht genauer untersucht worden sind, aber darunter befindet sich kein Schwefelcyanammonium. Beim Erhitzen in einem Rohr bildet sich ein weisses Sublimat von Schwefelammonium und ein gelber ölartiger Körper, welcher Ammoniumsulfocarbonat zu seyn scheint, während ein geringer schwarzer Rückstand hinterbleibt.

Das Xanthogenamid hat seinen Namen davon erhalten, dass es, wenn man das Ammonium-Aethyloxysulfocarbonat (xanthogensaures Ammoniumoxyd) mit der Formel $C^4H^5O + 2CS^2 + NH^4O$ ausdrückt, so zusammengesetzt ist, dass es die Elemente von 2 Atomen Schwefelwasserstoff weniger, als dieses Salz, enthält. Debus giebt daher der Formel dafür = $C^6H^7NO^2S^2$ die Gestalt von $C^4H^5O^2C^2\begin{cases}S^2\\NH^2\end{cases}$, aber er erkennt, dass er durch die damit angestellten Versuche noch keinen klaren Begriff von der rationellen Zusammensetzung habe erhalten können. Durch Umkrystallisiren, indem man eine concentrirte Lösung

davon in Alkohol langsam verdunsten lässt, wird es in grossen, abgestumpften, 4seitigen, farblosen rhombischen Pyramiden erhalten, welche dem monoklinometrischen System angehören, und welche sich zuweilen der Gestalt von Würfeln nähern. Die Krystalle schmelzen bei + 36° lösen sich schwierig in Wasser, aber äusserst leicht in Alkohol und in Aether. Die Lösungen reagiren neutral und werden durch salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, Bleizucker und Barytsalze nicht gefällt, aber Platinchlorid und Quecksilberchlorid bewirken einen Niederschlag. Durch $\dot{H}g$, $\dot{A}g$, $\dot{P}b$ und $\dot{A}g\ddot{C}$ wird es zersetzt, indem sich unter Bildung von einem Schwefelmetall ein dem Acrolein ähnlicher Geruch entwickelt. Wird nach beendigter Zersetzung das gebildete Schwefelmetall abfiltrirt und das Filtrat abdestillirt, so geht mit dem Lösungsmittel des Xanthogenamids ein wenig von einem neutralen Körper über, der sich nicht abscheiden lässt. Der Rückstand in der Retorte giebt dann beim Verdunsten im Wasserbade eine geringe Quantität von einem Ammoniaksalze, dessen Säure mit keinem Reagens einen Niederschlag giebt, und nach deren Abscheidung mit Schwefelsäure ein Geruch nach Cyansäure bemerkt wird. Das Xanthogenamid löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, und wird daraus durch Wasser unverändert wieder abgeschieden; lässt man aber die Lösung mehrere Tage lang stehen, oder erhitzt man sie, so entwickelt sich daraus eine reichliche Menge von schwefliger Säure. Verdünnt man die Flüssigkeit nach beendigter Entwickelung von schwefliger Säure mit Wasser, und entfernt man aus derselben dann die überschüssige Schwefelsäure durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt, so erhält man durch

Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit ein gummiähnliches Barytsalz von einer Säure, welche nicht durch die Salze von Silber, Blei, Kupfer, Quecksilber und Kalk gefällt wird.

Behandelt man das Xanthogenamid mit Salpetersäure so entwickelt sich Stickoxydgas, und entfernt man durch Verdunsten die überschüssige Salpetersäure, so erhält man als Rückstand eine saure Flüssigkeit, welche Schwefelsäure und eine andere noch nicht untersuchte Säure enthält. Beim Behandeln des Xanthogenamids mit Chlorwasserstoffsäure giebt dasselbe Salmiak und ein gelbes flüchtiges, aber noch nicht genauer untersuchtes Oel. — Kali und Barytwasser zersetzen das Xanthogenamid beim Kochen in Alkohol und in Schwefelcyanwasserstoff, Ammoniak bei + 150° in Kohlensäure, Schwefelcyanwasserstoff und in übelriechende mercaptanähnliche Verbindungen. Das über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknete Xanthogenamid wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^6	34,28	34,62	34,19	34,33
H^7	6,72	6,72	6,67	6,66
N	12,90	—	—	13,36
O^2	—	—	—	15,23
S^2	32,28	32,43	31,31	30,47,

was der Formel $C^6H^7NO^2S^2$ entspricht.

Behandelt man eine Lösung des Xanthogenamids in Alkohol mit Platinchlorid, so scheidet sich bald ein gelber krystallinischer Niederschlag ab. Dieses Filtrat fährt jedoch noch mehrere Tage lang fort, die in Rede stehende Verbindung in krystallinischen Blättern abzusetzen, aber was so zuletzt anschiesst, ist unrein und dunkelbraun von eingemengtem Schwe-

felplatin. Beim Verdunsten gehen Salzsäure und ein braunes Oel weg, während ein Rückstand von Schwefelplatin und Salmiak erhalten wird. Der gelbe krystallinische Platinniederschlag ist unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser, verändert sich wenig durch concentrirte Schwefelsäure, so wie auch durch Kali, Salpetersäure und Salzsäure, aber er löst sich leicht in Königswasser. Bei + 120° wird es zersetzt mit Entwickelung eines stinkenden Oels. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{12}	13,97	13,39	—	14,01
H^{14}	2,69	2,72	—	2,72
O^{4}	—	—	—	6,24
S^{4}	—	—	—	12,46
N^{2}	—	—	—	5,46
Pt^{2}	38,04	38,26	37,85	38,43
Cl	19,08	23,30	—	20,69,

was Debus mit der Formel:

$$(PtCl^2 + C^4H^5O + C^2O\begin{matrix}S^2\\ \\ NH^2\end{matrix}) + (PtCl + C^4H^5O + C^2O\begin{matrix}S^2\\ \\ NH^2\end{matrix})$$

repräsentirt.

Die Lösung des Xanthogenamids in Alkohol giebt mit Quecksilberchlorid einen starken weissen Niederschlag, welcher sich grösstentheils in Wasser und in Alkohol auflöst. In diesem sonst amorphen Niederschlage kann man mit einem Mikroscope Krystalle entdecken.

Kocht man das Xanthogenamid mehrere Stunden lang in einer Flasche mit Barytwasser, aber auf die Weise, dass die flüchtigen Verbindungen condensirt werden, und wieder zurückfliessen können, so entwickelt sich im Anfange viel Ammoniak, was dann

wohl allmälig abnimmt, aber doch auch fortdauert, wenn man die Operation 5 — 6 Stunden lang fortsetzt. Durch wiederholte Rectification des Destillats, welches dabei erhalten wird, bekommt man zuletzt ein Product, welches Alkohol ist. Leitet man Kohlensäuregas in die Flasche und filtrirt man den kohlensauren Baryt ab, so erhält man beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit ein zerfliessliches Salz, und dieses ist Rhodankalium. Das Xanthogenamid ist dabei also in Alkohol und in Rhodanwasserstoff zersetzt worden, in folgender Art:

$$C^6H^7O^2S^2N = C^4H^6O^2 + C^2NS^2H.$$

Beim Erhitzen wird das Xanthogenamid nicht eher als bei + 175° zersetzt, wobei es anfängt zu sieden, während eine unangenehm riechende, farblose Flüssigkeit überdestillirt. Dieses Destillat färbt sich an der Luft dunkel; es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und in Aether. Bei der Rectification zeigt es keinen constanten Siedepunkt, indem dieser sich von + 50° allmälig auf 230° erhöht. Was dabei zuerst überdestillirt, ist farblos, aber das zuletzt Uebergehende hat eine dunkelgelbe Farbe. Beide Destillate reagiren schwach alkalisch und geben schwache weisse Fällungen, wenn man ihre Lösung in Alkohol mit Salzen von Silber, Kupfer und Blei vermischt. Quecksilberchlorid giebt einen voluminösen Niederschlag, welcher, wenn man ihn in der Flüssigkeit eine Zeitlang liegen lässt, in krystallinische Blätter übergeht, welche bei der Analyse so zusammengesetzt gefunden wurden, dass sie eine Verbindung von Quecksilberchlorid und Schwefeläthyl-Schwefelquecksilber sind = $\acute{A}e\acute{H}g + HgCl$. — Wenn die Zersetzung des Xanthogenamids bei der angeführten Temperatur vollendet ist, so befindet sich

in der Retorte eine feste grauweisse Masse, welche nach dem Auflösen in der möglich geringsten Menge von siedendem Alkohol beim Erkalten in kleinen glänzenden Prismen anschiesst. — Sowohl die Eigenschaften als auch die Zusammensetzung derselben stimmten mit Cyanursäure überein, was ausserdem auch noch durch Untersuchung des daraus dargestellten Silbersalzes bestätigt wurde.

Endlich giebt Debus an, dass es ihm in Folge der Phänomene, welche er bei seinen fortgesetzten Untersuchungen über das Xanthogenamid beobachtet habe, scheinen wolle, dass dieser Körper wahrscheinlich zusammengesetzt sey, entweder nach der Formel $\acute{A}e\breve{C}\bar{N}\bar{H}^{2}O + \overset{''}{C}$, oder $\dot{A}eC\bar{N}\bar{H}^{2}O\breve{C} + \acute{A}eC\bar{N}\bar{H}S^{2}\overset{''}{C}$.

Brommethyl. Pierre [1]) hat zur Darstellung des Brommethyls angegeben, dass man 30 Theile Brom allmälig in 100 Theilen gereinigtem Holzalkohol, welcher nicht über + 6° warm seyn darf und welcher sich in einer Retorte befindet, auflösen, und dann 3 Theile Phosphor zusetzen und nun bis zu 3 — 8° erwärmen soll, wo dann die Reaction beginnt und die Flüssigkeit sich von selbst bis zum Schmelzen des Phosphors erhitzt. Nach dem Erkalten wird die gebildete strohgelbe Flüssigkeit abgegossen und mit dem, was während der Reaction übergegangen ist, vorsichtig rectificirt. Das Destillat besteht dann aus Brommethyl, Holzalkohol und Bromwasserstoffsäure; man behandelt es zuerst mit etwas alkalischem und darauf mit reinem Wasser, und scheidet das schwerere Methylbromid mittelst eines Scheidetrichters ab. Darauf wird es über Chlorcalcium getrocknet und zwei Mal in einer Temperatur von + 20 — 22° rectificirt.

---

1) Journ. de Pharm. et de Chem. XIII, 157.

Das so dargestellte Methylbromid hat 1,664 specifisches Gewicht, kocht bei + 13° unter 0m,759 Barometerhöhe, hat einen ätherartigen und lauchähnlichen Geruch, ist farblos und erstarrt nicht bei — 35°. Bei der Analyse wurde es nach der Formel C^2H^3Br zusammengesetzt gefunden.

Amyl-Alkohol im Glühen. Metaceton.

Reynolds[1]) hat das Gas von Amylalkohol durch ein roth glühendes Rohr getrieben und dabei gefunden, dass sich dadurch ein aromatisch riechendes Gas bildet, zugleich mit anderen Gasarten, deren Zusammensetzung jedoch sehr ungleich ist, je nach der Temperatur bei welcher sie gebildet wurden. Es wird dabei auch ein wenig Kohle abgeschieden. Das erhaltene Gas besteht hauptsächlich aus C^6H^6, und Reynolds hat es Metaceton genannt. Leitet man dieses Gas in Brom, so bildet sich eine ätherartige, schwere, Brom-haltige Verbindung = $C^6H^6Br^2$, welche bei + 145° kocht, und welche sich gegen eine Lösung von Kali in Alkohol eben so verhält, wie Elaylbromür unter gleicher Behandlung. Chlor bildet damit, selbst ohne Mitwirkung von Licht die Verbindung $C^6H^6Cl^2$, welche bei + 103° kocht, aber diese Verbindung ist schwierig rein zu bekommen, weil sich dabei leicht andere Verbindungen bilden, welche reicher an Chlor sind.

Amyläther mit Chlor.

Malaguti[2]) hat Balard's Amyläther der Einwirkung von Chlor unter der gleichzeitigen Mitwirkung von Wärme und Sonnenlicht ausgesetzt. Als das Product nach beendigter Reaction mit Wasser behandelt wurde, so wurde dieses sehr sauer und

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XVI, 399. — Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 119.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 417.

gab beim Verdunsten Krystalle von Trichloroxalsäure. Der gewaschene Aether wurde sehr heftig angegriffen, als er ihn mit einer Lösung von Kali in Alkohol behandelte, und dabei bildete sich viel Chlorkalium. Als dann die Alkoholflüssigkeit mit Wasser vermischt wurde, so setzte sich allmälig ein dunkles Oel daraus ab, und aus diesem wiederum nach einiger Zeit Kohlensesquichlorür (Berzelius' Kohlensuperchlorür). Das gefärbte Oel scheint ein Gemenge von mehreren Oelen zu sein und mehrere von den von Dumas und Stass entdeckten Chlorvaleriansäuren zu enthalten. Es ist jedoch nicht sauer und es verändert sich leicht in der Wärme. Die mit Wasser verdünnte Alkohollösung scheint mehrere Säuren zu enthalten und Malaguti glaubt durch qualitative Reactionen darin Valeriansäure erkannt zu haben. Aus seinen Versuchen glaubt Malaguti den Schluss ziehen zu können, dass der Amyläther stufenweise seinen Wasserstoff verlieren und diesen durch Chlor substituirt erhalten könne.

Amylrhodanür. Medlock[1]) hat sich mit der Untersuchug gewisser Amylverbindungen beschäftigt, welche zum Theil dieselben Verbindungsarten berühren, die von Henry[2]) studirt worden sind. Hierbei muss ich bemerken, dass Medlock seinen Amylalkohol bei der Destillation von Kornbranntwein erhalten hat, und dass also das Problematische über die Bildung dieses Alkohols bei der gewöhnlichen Bereitung des Branntweins aus Roggen durch ihn ausser allen Zweifel gesetzt worden ist.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 214. LXXI, 104.

2) Ann. de Chem. et de Phys. XXV, 246. Jahresbericht XXIX, 486.

Medlock bereitet *Amylrhodanür* (Schwefelcyanamyl) dadurch, dass er 2 Theile schwefelsauren Amyloxyd-Kalk und 1 Theil Rhodankalium in einer Retorte erhitzt. Dabei geht ein gelbes Oel über, welches einen höchst eigenthümlichen Geruch besitzt, und welches dadurch gereinigt wird, dass man es zuerst mit Wasser destillirt, dann mit Chlorcalcium entwässert und nun rectificirt. Das auf diese Weise dargestellte Amylrhodanür hat einen constanten Siedepunkt von + 197°, welcher nahe mit dem zusammenfällt, den man durch Rechnung findet = + 203°, wenn man den von Cahours beobachteten Siedepunkt für das Aethylrhodanür + 146° zu Grunde legt und dann 3 Mal 19° dazu addirt, d. h. 3 Mal die Zahl, welche nach Kopp's Erfahrungen die Temperatur-Erhöhung ausdrückt, welche durch Eintritt von C^2H^2 in eine Verbindung hervorgebracht wird. Henry gibt an, dass sich das farblose Amylrhodanür durch Schwefelsäure in der Kälte nur orangegelb färbt, dass es aber in der Wärme dadurch braun, und dass es durch Wasser wieder abgeschieden wird. Auch sollen Salzsäure Königswasser und Ammoniak dasselbe nicht verändern, und concentrirte Kalilauge soll es nur schwarzbraun färben. Henry fand das specif. Gewicht des Gases, berechnet nach einer Erhitzung bis
zu + 250° = 5,44
255° = 6,03
266 = 6,63,
wogegen das theoretisch berechnete, angenommen, dass die Volumen der darin eintretenden Elemente sich auf ¼ condensirt haben, = 4,504 ist. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Medlock		Henry		Berechnet.
C^{12}	55,66	55,73	56,62	56,75	56,81
H^{11}	8,99	8,90	8,68	9,26	8,52
N	10,84	—	10,80	10,36	10,85
S^2	—	—	—	—	24,82,

was mit der Formel $C^{10}H^{11} + C^2NS^2 = Amy\ddot{C}y$ übereinstimmt.

Amyldithionsäure. Amylolschwefelsäure.

Durch Behandlung des Rhodanamyls mit einer gleichen Gewichtsmenge gewöhnlicher Salpetersäure, gelindes Erwärmen nach beendigter Einwirkung und Zusetzen von noch etwas mehr Salpetersäure am Ende bekam Medlock Kohlensäure, Stickgas, Stickoxydgas und salpetrige Säure, welche als Gase weggingen, und eine zurückbleibende Flüssigkeit, welche ausser etwas Salpetersäure *Amyldithionsäure* enthielt. Wird diese Flüssigkeit einige Male mit Wasser verdunstet, um vorhandene Salpetersäure auszutreiben, dann mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und das gebildete Bleisalz krystallisirt, so erhält man durch Zersetzung desselben in Wasser mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der filtrirten Lösung im Wasserbade eine klare farblose Flüssigkeit, welche im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu einer körnigen Masse krystallisirt, die aber an der Luft leicht zerfliesst. Das Barytsalz dieser Säure krystallisirt in glänzenden Schuppen, wenn man die Lösung desselben freiwillig verdunsten lässt, und diese Krystalle lösen sich mit grösserer Leichtigkeit in Wasser und in Alkohol auf. — Anderseits hat Henry gefunden, dass wenn man Amylbisulfurat mit Salpetersäure behandelt, welche vorher mit der 3fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt worden ist, und jenen Körper damit kocht, bis sich ein Oel daraus abscheidet, die Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Baryt sättigt und die filtrirte Flüs-

sigkeit zur Krystallisation verdunstet, so erhält man nach dem Ausziehen mit Alkohol (welcher salpetersauren Baryt ungelöst lässt) und Verdunsten des Alkohols bis zur Krystallisation ein Barytsalz von einer Säure, welche von ihm *Amylolschwefelsäure* genannt worden ist. Diese Säure, welche schon früher von Gerathewohl[2]) beobachtet und Sulfamylschwefelsäure genannt worden ist, soll jedoch, wie Hoffmann vermuthet, mit der Säure von Medlock identisch sein.

Dieses Barytsalz wurde von Medlock und Henry zusammengesetzt gefunden aus:

	Medlock			Henry	
	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
C^{10}	27,46	27,31	C^{10}	27,31	27,27
H^{11}	5,22	5,00	H^{12}	4,99	5,00
S^2	—	14,56	S^2	14,34	14,54
O^6	—	21,88	O^6	22,30	21,81
Ba	31,11	31,25	Ba	31,06	31,28,

was Medlock mit der Formel $\dot{B}a C^{10}H^{11}\ddot{S}$ repräsentirt, indem er das Salz für wasserfrei erklärt. Diese Formel unterscheidet sich von der von Henry nur durch den Gehalt an Wasserstoff.

Amyldithionschwefelsaures Kupferoxyd, $\dot{C}uC^{10}H^{11}S$, wie es nach der von Medlock damit angestellten Analyse zusammengesetzt ist, krystallisirt, wiewohl schwierig, beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Alkohol. Es enthält kein Krystallwasser.

Das *Bleioxydsalz* $= \dot{P}bC^{10}H^{11}S$ ist wasserfrei und krystallisirt in Nadeln. Es ist analysirt worden.

Medlock hat gefunden, dass wenn man Kalium

1) Jahresbericht XXVI, 785.

auf Cyanamyl einwirken lässt, eine dem Kyanäthin, Jahresb. XXIX, 476), entsprechende organische Base dargestellt werden kann. Bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol soll ein gasförmiger Kohlenwasserstoff gebildet werden, welcher die Zusammensetzung des ölbildenden Gases hat.

Kohlensaures Amyloxyd. Kohlenacichlorid-kohlensaures Amyloxyd.

Medlock hat auch versucht, kohlenacichlorid-kohlensaures Amyloxyd, chlorkohlensaures Amyloxyd, dadurch darzustellen, dass er Kohlenacichloridgas (Chlorkohlenoxyd) auf Amylalkohol einwirken liess. Der Amylalkohol nahm dabei unter starker Entwickelung von Wärme 1 Liter Gas auf. Nach beendigter Einwirkung theilte sich die Flüssigkeit in 2 Schichten, von denen die untere ein mit Chlorwasserstoffgas gesättigtes Wasser war, auf welchem die neu gebildete Verbindung schwamm. Nachdem diese obere Schicht mit Wasser gewaschen und mit Bleioxyd behandelt worden war, um alle darin vorkommende Chlorwasserstoffsäure wegzunehmen, wurde sie über Chlorcalcium getrocknet. Aber als sie dann destillirt werden sollte, zersetzte sie sich, indem sich der Siedepunkt von + 150 bis zu + 224° erhöhte, und Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure entwickelt wurden, während der Rückstand eine schwarze Farbe annahm. Wurde das erhaltene Product noch einmal rectificirt, so war es dann eine durchsichtige angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei + 224° siedete, 0,9144 specifisches Gewicht hatte, und sich bei der Analyse zusammengesetzt zeigte aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{11}	65,15	65,23	65,34
H^{11}	11,01	10,87	10,89
O^{5}	—	—	23,77,

was ausweist, dass sie ein *kohlensaures Amyloxyd*[1]) $= C^{10}H^{11}O + \ddot{C} = \dot{A}my\ddot{C}$ ist, dadurch gebildet, dass zuerst auf folgende Weise:

$$2\dot{A}my\dot{H} + 2(\ddot{C}CCl^2) = 2HCl + 2\dot{A}my\ddot{C} + (\ddot{C} + CCl^2)$$

Amylalkohol, Kohlenacichlorid, Kohlenacichlorid-kohlensaures Amyloxyd.

kohlenacichlorid - kohlensaures Amyloxyd gebildet wurde, was sich dann in Berührung mit Wasser in folgender Art zersetzte:

$$2(\dot{A}my\ddot{C} + \ddot{C}CCl^2) + 2\dot{H} = \dot{A}my\ddot{C} + 2HCl + 2\ddot{C}.$$

Da sich hierbei eine besondere Leichtigkeit zeigte, mit welcher das kohlenacichlorid-kohlensaure Amyloxyd durch Wasser zersetzt wird, so suchte Medlock diese Aetherart durch Anwendung von völlig trocknen Materialien darzustellen, was denn auch glückte. Aber als er nachher dieselbe durch Rectification aus einer Retorte reinigen wollte, so zersetzte sie sich wieder in kohlensaures Amyloxyd, Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure, wobei ein schwarzer kohliger Rückstand blieb, was ausweist, dass die zu dieser Zersetzung erforderlichen Bestandtheile von Wasser aus den constituirenden Gliedern der Verbindung selbst weggenommen werden und dass also diese Aetherart, wenn sie auch dargestellt werden kann, nicht auf eine solche Weise zu erhalten ist, um sie einer quantitativen chemischen Analyse unterwerfen zu können. Inzwischen hat Medlock auf indirectem

Carbaminsaures Amyloxyd. Amylurethan.

1) Hoffmann bemerkt in einer Note, dass seiner Ansicht nach die kohlensauren Aetherarten immer auf analoge Weise gebildet werden könnten, und dass es Bloxam in seinem Laboratorium auch schon geglückt sey, durch wiederholte Rectificationen des kohlenacichlorid-kohlensauren Aethyloxyds mit Wasser kohlensaures Aethyloxyd darzustellen,

Wege dargelegt, dass eine solche Amyloxyd-Verbindung dabei gebildet werden muss. Wird nämlich die mit Wasser oder in der Wärme noch nicht behandelte Verbindung mit wasserhaltigem Ammoniak behandelt, so setzt sie sich um, und auf der Oberfläche sammelt sich eine ölartige Flüssigkeit an, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, und welche nach dem Pressen zwischen Löschpapier und Waschen mit Wasser eine analoge Zusammensetzung herausstellte, wie Urethan (carbaminsaures Aethyloxyd) so dass sie also ein *Amylurethan* oder *carbaminsaures Amyloxyd* ist, gebildet auf folgende Weise:

$$2(\dot{A}my\ddot{C} + CCl^2) + 4NH^3 = 2(\dot{A}my\ddot{C} + NH^2\ddot{C}) + 2NH^4Cl$$

Carbaminsaures Amyloxyd,

in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{12}	55,11	54,96
H^{15}	9,93	9,92
O^4	—	24,43
N	10,70	10,69.

$= C^{10}H^{11}O\ddot{C} + NH^2\ddot{C} = \dot{A}my\ddot{C} + Ad\ddot{C}$. Wird diese Verbindung mit Baryt destillirt, so entwickelt sich Ammoniak und Amylalkohol, während kohlensaurer Baryt gebildet wird, wobei das für die Umsetzung nöthige Wasser durch Zersetzung eines Theils der Verbindung hervorgebracht wird. Schwefelsäure löst das carbaminsaure Amyloxyd unverändert auf, und Wasser scheidet es daraus wieder ab. Wird die Lösung aber erhitzt, so entwickeln sich Kohlensäure und schweflige Säure, unter Bildung von zweifach schwefelsaurem Amyloxyd, was durch Analyse des im luftleeren Raume getrockneten schwefelsauren Amyloxyd-Baryts bestätigt wurde, der sich dabei

nach der Formel $\dot{B}a\dddot{S} + \dot{A}my\dddot{S} + \dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt zeigte.

Braunkohle. Wachs darin.

Wackenroder und Staffel[1]) haben eine Braunkohle von Gerstewits bei Merseburg untersucht. Durch Trocknen bei + 100° verlor diese Braunkohle 22 Proc. an Gewicht, und durch Kochen mit kohlensaurem Natron konnten 22½ Procent von einem Körper ausgezogen werden, welcher, weil er aus dieser Lösung durch Salzsäure ausgefällt werden konnte, von Wackenroder Huminsäure genannt worden ist. Durch Kochen mit Alkohol konnten ferner 18 Procent von einem wachsartigen Körper aus dieser Kohle ausgezogen werden. Dieser wachsartige Körper war gelbweiss, schmolz bei + 100°, und beim Erkalten erstarrte er zu einer spröden Masse. Er war brennbar, hatte 2,978 specifisches Gewicht, veränderte sich wenig durch concentrirte Salpetersäure, und verseifte sich nicht durch kaustisches Kali. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{20}	78,237	77,606	76,684	78,149	77,420
$\bar{H}^{38}$	12,270	12,128	12,000	11,092	12,258
O^{2}	9,493	10,266	11,316	10,759	11,322

Inzwischen dürfte die daraus abgeleitete und vorgeschlagene Formel wohl noch wenig zuverlässig seyn, so lange sie nicht auf andere Versuche gestützt werden kann, als allein nur auf die procentische Zusammensetzung.

Erdharz. Foresinsäure.

Bastick[2]) hat ein fossiles Erdharz beschrieben, welches man beim Ausgraben eines Brunnens bei Highate antraf. Es ist in Wasser unlöslich, wenig

1) Archiv der Pharm. LX. 14.

2) Journ. de Ch. med. V, 383. — Archiv der Pharm. LIX, 314.

löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, verbrennt leicht, hat 1,05 specif. Gewicht, verändert sich nicht durch siedendes kaustisches Kali, löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure, und Wasser scheidet aus dieser Lösung einen kohligen Körper ab, welcher künstlicher Gerbsäure ähnlich ist. Warme Salpetersäure verwandelt es in ein Harz und bildet dabei eine Säure, welche *Foresinsäure* genannt worden ist, und welche sich aus der Flüssigkeit durch Wasser in Gestalt einer voluminösen gelben Masse ohne alle krystallinische Textur niederschlägt. Diese Säure löst sich etwas in kaltem und etwas mehr in warmem Wasser, schmeckt sauer und bitter, löst sich in Alkohol und in Aether, kann aber nicht beim Verdunsten derselben krystallisirt erhalten werden. Ihre Verbindungen mit Alkalien und mit anderen Basen sind unkrystallisirbar. Die Foresinsäure ist am meisten der Pininsäure und Colopholsäure ähnlich, und von der ersteren unterscheidet sie sich jedoch durch die grössere Unlöslichkeit ihrer Salze in Alkohol und von der letzteren dadurch, dass die Colopholsäure eine schwarzbraune Farbe hat.

Schieferöl. Kohlenwasserstoff darin.

Durch fractionirte Destillation des Schieferöls, Behandlung der Destillate mit Schwefelsäure und wiederholte Rectificationen über kaustisches Kali und wasserfreie Phosphorsäure hat St. Evre[1]) mehrere verschiedene Kohlenwasserstoffe erhalten, welche sich, da dieser Chemiker in seiner hierüber mitgetheilten kurzen Nachricht dieselben Atomgewichte anwendet, welche er sonst gebraucht, durch die folgenden Formeln repräsentiren lassen:

1) Compt. rend. XXIX, 339.

$C^{56}H^{54}$ kocht zwischen + 275 und 280°
$C^{28}H^{26}$ — — 255 — 260°
$C^{26}H^{24}$ — — 215 — 220°
$C^{18}H^{16}$ — — 132 — 135°

Mansfjeld[1]) hat eine Untersuchung des rohen Steinkohlenöls vorgenommen. Ausser gewissen allgemeinen Kriterien dieses Oels je nach den verschiedenen Fabrikorten hat er noch über mehrere Behandlungsweisen Nachrichten mitgetheilt, welchem dasselbe in technischer Beziehung unterworfen wird, um gewisse in den Künsten anwendbare Fabrikate daraus darzustellen. Bei der Destillation des rohen Oels gehen zuerst 5 — 10 Procent von einem Oel über, welches *leichter* als Wasser ist; darauf destillirt ein *schwereres* Oel über, dessen Quantität ungefähr 20 bis 25 Procent beträgt. Dann ist noch eine pechartige Masse zurück, welche zur Destillation eine viel höhere Temperatur erfordert, wobei dann zuerst ein fettartiges Product übergeht, welches beim Erkalten erstarrt, und welches grösstentheils Paranaphtalin ist. Bei fortgesetzter Destillation folgen darauf immer mehr harzigere und gefärbtere Destillate. Das schwerere Oel wird in Fabriken selten gereinigt. Dagegen wird das leichtere immer rectificirt, darauf mit Schwefelsäure behandelt und dann noch Mal rectificirt. Das rohe leichtere Oel ist es nun, welches Mansfjeld genauer studirt hat. Es hat eine gelbe oder braune Farbe, ist dünnflüssig, hat 0,9 bis 0,95 specifisches Gewicht, riecht stark nach Ammoniak, Pikolin u. s. w. Gewöhnlich fängt es schon bei + 100° an zu sieden, aber der Siede-

Steinkohlenöl.

1) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 294. — Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 162.

punkt erhöht sich dann allmälig auf + 200° bis 220°. In der Retorte bleibt ein brauner pechähnlicher Körper zurück, welcher aber bedeutend von der pechartigen Masse verschieden ist, welche bei der ersten Destillation des Steinkohlenöls erhalten wird, weil der hier in Rede stehende Körper hauptsächlich von Oxydationsproducten der im Steinkohlenöl enthaltenen flüchtigen Stoffe ausgemacht wird. Von dem Destillat, was zwischen + 90 und 200° überging, wurde besonders aufgefangen, was alle Mal überdestillirt war, nachdem sich der Siedepunkt von 5 zu 5° erhöht hatte, und eben so wurde auch bei der Rectification der erhaltenen Portionen verfahren. Nach 10 Destillationen wurde auf diese Weise eine Menge von Destillaten erhalten, deren Siedepunkte zwischen + 60° und + 190° lagen, von denen aber die, welche zwischen 60 und 70, zwischen 80 und 85, zwischen 110 und 115, zwischen 140 und 145 und zwischen 170 und 175° überdestillirt waren, die grössten Quantitäten ausmachten, ungefähr 3 Mal so viel als die anderen.

Das Oel, welches zwischen + 60 und 70° kocht, ist jedoch in einer bedeutend geringeren Quantität in dem leichten Oel enthalten. Es besitzt einen eigenthümlichen lauchartigen Geruch, und der grösste Theil davon geht mit Schwefelsäure eine Verbindung ein, aus welcher durch Wasser ein fester aromatisch riechender Körper abgeschieden wird. — In der zwischen + 80° und 90° siedenden Portion fand Mansfjeld Benzol (Benzin), welches daraus in Krystallen anschoss, als sie auf — 10° bis — 12° abgekühlt wurde. Durch Filtriren, und Pressen unter 0° konnte dann das Benzol rein erhalten werden. Das Benzol krystallisirt in Blättern, kocht zwischen

Benzol, Toluol, Cumol und Cymol im Steinkohlenöl.

80 und 81°, und das specifische Gewicht des Dampfes = 2,823, während die Rechnung 2,737 giebt. Das Benzol löst mehrere Harze, Caoutchouc, Gutta Percha u. s. w. auf, und Mansfjeld vermuthet daher, dass man es in Zukunft fabrikmässig bereiten werde, wozu er ein Verfahren angiebt. — Das Oel, welches zwischen + 110° und 115° siedete, bekam bei wiederholten Rectificationen einen Siedepunkt von ungefähr + 113°. Durch Einwirkung von reducirend wirkenden Mitteln auf die Nitroverbindung dieses Oels bekam Mansfjeld die Base, welche Toluidin genannt worden ist, und er vermuthet daher, dass das Steinkohlenöl den Kohlenwasserstoff enthält, welchen man *Toluol* = $C^{14}H^{8}$ genannt hat. Er vermuthet ferner, dass in diesem Oel auch *Cumol* = $C^{8}H^{12}$ enthalten ist, welches Oel zwischen + 140° bis 145° kocht. — Das Oel, welches zwischen + 170 und 175° kocht, soll viele Aehnlichkeit mit Cymol = $C^{20}H^{14}$ haben.

Endlich so hebt es Mansfjeld als einen interessanten Umstand hervor, dass, wenn sich das Vorkommen von Toluol, Cumol und Cymol im Steinkohlenöl bestätigen sollte, man in diesem Oele alle die bis jetzt bekannten Glieder in der Reihe $C^{6} + n(C^{2}H^{2})$ entdeckt habe, dass es wahrscheinlich glücken werde, bei einem genaueren Studium auch das Glied aufzufinden, welches noch unbekannt ist, nämlich n=5, dessen Siedepunkt zwischen Toluol und Cumol liegen muss.

Naphtalinverbindungen.

Laurent [1]) hat gewisse Naphtalinverbindungen studirt. Die Säure, welche Berzelius [2]) Naphtalinunterschwefelsäure genannt hat, und deren salzartige Verbindungen derselbe der Formel $\dot{r} + C^{11}H^{9}O\dddot{S}$

1) Revue scientif. XXXIV, 390.

2) K. Vet. Acad. Handl. för 1837. p. 66.

entsprechend zusammengesetzt annahm, nennt Laurent *Thionaphtalinsäure* und derselbe hat nun dafür eine ganz andere Zusammensetzung gefunden. Das bei + 100° getrocknete Bleioxydsalz gab nämlich bei der Analyse 23,0 Procent Kohlenstoff und 1,67 Procent Wasserstoff; aber da dieses Salz 7 Procent an Gewicht verlor, als es bei + 220° getrocknet wurde, und da es dann 60,8 Procent schwefelsaures Bleioxyd gab, so ist er der Ansicht, dass das Salz mit der Formel $C^{20}H^{6}\ddot{S}^{2} + 2\dot{P}b\dddot{S} + 4\dot{H}$ repräsentirt werden müsse, nach welcher Formel das bei + 100° getrocknete Salz 22,67 Procent Kohlenstoff und 1,88 Procent Wasserstoff liefern, so wie auch, wenn das in der Formel angedeutete Wasser bei + 220° daraus ausgetrieben wird, 6,82 Procent an Gewicht verlieren und dann 61,5 Procent schwefelsaures Bleioxyd hervorbringen müsste. Ich muss hierbei bemerken, dass sowohl in dieser als auch in den folgenden Formeln Laurent's Ausdrücke mit den Atomgewichten in Uebereinstimmung gebracht worden sind, welche überhaupt in diesen Berichten angewandt werden.

Thionaphtalinsäure.

Sulfonaphtalinsäure.

Was die *Sulfonaphtalinsäure* (Naphtalinschwefelsäure oder, wie sie auch genannt worden ist, Naphtalinunterschwefelsäure) anbetrifft, so gab das Bleioxydsalz bei 2 Verbrennungen 1,75 und 1,70 Procent Wasserstoff. Dadurch betrachtet er die Formel von Faraday und Regnault für die Salze dieser Säure $= \dot{r} + C^{20}H^{7}\dddot{S}$ bestätigt, indem das Salz dann 1,7 Proc. Wasserstoff geben muss. Berzelius hat bekanntlich für die Salze dieser Säure die Formel $\dot{r} + C^{20}H^{8}\dddot{S}$ vorgeschlagen.

In Betreff der *Nitrosulfonaphtalinsäure* berichtigt Laurent eine von ihm früher gemachte Angabe,

nach welcher die Sulfonaphtalinsäure beim Behandeln mit Salpetersäure eine andere isomerische Säure geben sollte, als welche durch Behandeln des Nitronaphtalins mit Schwefelsäure erhalten wird. Jetzt hat er nun gefunden, dass beide Säuren völlig identisch sind, und dass sie im Hydratzustande der Formel $\dot{H} + C^{20}H^{6}\ddot{N}\dddot{S}$ entsprechen.

Laurent versuchte vergebens aus dem Binitronaphtalin eine Binitrosulfonaphtalinsäure darzustellen. Für die *Chlorsulfonaphtalinsäure* und *Bichlorsulfonaphtalinsäure* hat Laurent die von Zinin [1]) angegebenen Formeln bestätigt.

Erwärmt man Bromnaphtalin mit Nordhäuser Schwefelsäure bis zur völligen Lösung, und wird die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kali neutralisirt, ein wenig unverändertes Bromnaphtalin abfiltrirt, so schiesst aus der Flüssigkeit beim Erkalten eine krystallinische Masse an, welche dadurch gereinigt wird, dass man sie etwas abwäscht und dann mit siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das *bromsulfonaphtalinsaure Kali*, welches dabei in farblosen Häufchen anschiesst, entspricht zufolge der Bestimmung seines Gehalts an schwefelsauren Kali (von dem 25,8 und 26,1 Procent gefunden wurden, während die Rechnung 26,7 Procent voraussetzt) der Formel $C^{20}H^{6}Br\dot{K}\dddot{S}$. Behandelt man es mit rauchender Salpetersäure, so bekommt man eine Lösung, welche, zur Trockne verdunstet und in Wasser wieder aufgelöst, mit Kali einen gelben Niederschlag gibt, der sich wenig in kaltem Wasser auflöst. *Bromsulfonaphtalinsaure Baryterde* = $C^{20}H^{6}Br\dot{B}a\dddot{S}$ gab bei der Analyse 32,4 schwefelsauren Baryt, während Bromsulfonaphtalinsäure.

1) Jahresb. XXV, 824.

die Rechnung 32,7 Procent voraussetzt. Sie schlägt sich krystallinisch nieder, wenn man die warmen und verdünnten Lösungen von Chlorbarium und dem vorhin erwähnten Kalisalz vermischt

Behandelt man das Bibromnaphtalin mit Nordhäuser Schwefelsäure und verfährt man im Uebrigen auf dieselbe Weise welche für das zuletzt erwähnte Kalisalz angeführt worden ist, so erhält man *bibromsulfonaphtalinsaures Kali* = $C^{20}H^{5}Br^{2}K\ddot{S}$, welches bei der Analyse 21,6 Procent schwefelsaures Kali gab, während die Rechnung 21,5 Procent davon voraussetzt. Es krystallisirt und setzt man eine verdünnte Lösung davon zu einer siedenden verdünnten Lösung von Chlorbarium, so schlägt sich daraus beim Erkalten das entsprechende Barytsalz in mikroscopischen Nadeln nieder, welche ebenfalls nur durch Bestimmung der Quantität von schwefelsaurem Baryt, welche sie liefern, analysirt worden sind.

Trichlorsulfonaphtalinsäure. Löst man Trichlornaphtalin = $C^{20}H^{5}Cl^{3}$ in rauchender Schwefelsäure auf, und neutralisirt man die mit Wasser verdünnte Lösung mit Kali, so erhält man einen reichlichen gelatinösen Niederschlag. Erhitzt man nun bis zum Sieden, so setzt sich auch aus einer sehr verdünnten Lösung eine durchsichtige gelatinöse Masse ab, die sich unter einem Mikroscope als aus langen Nadeln bestehend zeigt, und welche, wenn man sie in der Wärme mit Schwefelsäure zersetzt, *Trichlorsulfonaphtalinsäure* in Gestalt einer Gelée abscheidet, die sich aber ebenfalls unter einem Mikroscope als aus Nadeln bestehend zeigt. Diese Säure wird dann durch Umkrystallisiren mit siedendem Alkohol gereinigt. Sowohl das Ammoniumoxydsalz dieser Säure als auch die freie Säure selbst gibt Fällungen wenn man sie zu Lösungen von Erd- und

Metallsalzen setzt, und dieses findet selbst statt, wenn man die freie Säure zu den Lösungen von schwefelsaurem Kali oder Natron setzt. In Folge einer partiellen Analyse, bei der nur die Menge von schwefelsaurem Baryt bestimmt wurde, welche das Barytsalz gibt, nämlich 32,0 und 31,0 Procent, während die Rechnung 30,65 Procent voraussetzt, stellt Laurent für dieses Salz die Formel $C^{20}\bar{H}^{4}\bar{C}l^{5}\dot{B}a\ddot{\bar{S}}$ auf. Das Ammoniumoxydsalz ist leicht löslich in Wasser. Setzt man die Lösung des zuletzt erwähnten Salzes zu einer warmen und ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd, so setzt sich beim Erkalten eine geléeartige fasrige Masse ab, welche nach den Bestimmungen des Gehalts an Stickstoff = 6,3 Proc., und Kupferoxyd = 9,1 Proc. (während die Rechnung $\bar{N}$ = 6,7 und $\dot{C}u$ = 9,5 Proc. voraussetzt) nach der Formel $C^{20}\bar{H}^{4}\bar{C}l^{5}\dot{C}u\ddot{\bar{S}} + 2\bar{N}\bar{H}^{5} + 4\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt sein soll.

Behandelt man das Chlornaphtalin und Bichlornaphtalin mit rauchender Schwefelsäure, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffsäure, unter Bildung von gepaarten chlorhaltigen Säuren, die jedoch nicht genauer untersucht wurden, ob sie mit denen von Zinin identisch sind. Behandelt man Quadrichlornaphtalin mit rauchender Schwefelsäure, und verfährt man im Uebrigen, wie bei den Kalisalzen angegeben worden ist, so erhält man ein Kalisalz von einer neuen Säure, der *Quadrichlornaphtalinsäure*. Dieses Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser und wenig löslich in siedendem, aber dagegen ziemlich löslich in siedendem Alkohol, woraus es sich in mikroscopischen Sphäroiden wieder absetzt. Laurent fand darin 22 Proc. $\dot{K}\ddot{\bar{S}}$, während die Rechnung 22,6

Proc. gibt, und er stellt dafür die Formel $C^{20}H^{5}Cl^{4}\dot{K}\overline{\overline{S}}$ auf. — Laurent tadelt dann Berzelius' Formel $= C^{20}H^{8}S^{2}$ für das Sulfonaphtalin, indem er vermuthet, dass sie richtiger $= C^{20}H^{7}\ddot{S}$ sei, und zuletzt geht er zu den ihm eigenthümlichen Speculationen über, in welcher Beziehung ich jedoch auf die Original-Abhandlung verweisen zu müssen glaube.

Anisol und dessen Derivate.

Schon früher hat Cahours [1]) gezeigt, dass Anisol gebildet wird, sowohl wenn man anissauren (dragonsauren Berz.) Baryt mit einem Ueberschuss an Base destillirt, als auch wenn man auf dieselbe Weise das mit der Anissäure in Betreff der relativen Atome gleich zusammengesetzte spirsaure (salicylsaure) Methyloxyd behandelt. Derselbe Chemiker [2]) hat nun einen Theil der Derivate von Anisol genauer geprüft. Das Anisol $= C^{14}H^{8}O^{2}$ ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit von 0,991 specif. Gewicht bei + 15°, und siedet bei + 152°. Es löst sich in seiner gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure zu einer in Wasser löslichen Verbindung, woraus durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten der Flüssigkeit ein Barytsalz in farblosen, glänzenden Blättern krystallisirt erhalten werden kann. Behandelt man dagegen das Anisol mit rauchender Schwefelsäure, so schlägt Wasser aus der Lösung krystallinische Flocken nieder, die sich in Alkohol lösen, und welche sich daraus beim Verdunsten in nadelförmigen Krystallen wieder abscheiden. Lässt man Chlor oder Brom auf das Anisol einwirken, so bilden sich krystallisirte Substitutionsproducte. Behandelt man das Anisol mit Salpetersäure, so bilden

---

1) Jahresb. XXVI, 853.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 339.

sich unter ungleichen Umständen zwei verschiedene Producte. — *Nitranisol* (Anisol mononitrique) entsteht, wenn man rauchende Salpetersäure tropfenweise zu eiskaltem Anisol setzt. Man erhält eine schwarzblaue ölartige Flüssigkeit, welche durch Behandeln mit Kalihaltigem Wasser und durch Destillation gereinigt wird, nachdem man sie vorher durch Chlorcalcium entwässert hat. Bei dieser Destillation geht zuerst noch unverändertes Anisol über, und darauf, wenn der Siedepunkt constant auf + 260° gestiegen ist, das Nitranisol. Dieser Körper ist ein ambrafarbiges, zähflüssiges Liquidum, schwerer als Wasser, und siedet bei + 262—264°. Er riecht aromatisch und dem Bittermandelöl ähnlich, verändert sich nicht durch Kali und in der Wärme, löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, und wird durch Wasser unverändert daraus wieder niedergeschlagen. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus: Nitranisol.

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	55,19	54,90
H^{7}	4,84	4,57
N	9,29	9,14
O^{6}	—	31,39

was der Formel $C^{14}H^{7}NO^{6}$ entspricht, die aber Cahours mit $C^{14}\frac{H^{7}}{N}O^{2}$ ausdrückt.

Vermischt man Anisol mit einer Lösung von Ammoniumsulfhydrat in Alkohol, so schlägt sich Schwefel nieder, während eine neue Base, das *Anisidin* gebildet wird. Man reinigt diese Base dadurch, dass man die Alkohollösung bis auf $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{4}$ ihres Volums verdunstet, die braune Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, dann Wasser zusetzt, und den Schwefel abfiltrirt. Verdunstet man nun die filtrirte Anisidin.

gelbbraune Lösung in gelinder Wärme, so schiesst daraus das salzsaure Salz in Nadeln an. Man presst diese Krystalle zwischen Löschpapier, und destillirt sie dann mit einer concentrirten Lösung von Kali, wobei das Anisidin in Gestalt eines Oels mit den Wasserdämpfen überdestillirt, welches dann beim Erkalten erstarrt. Das Anisidin wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	67,85	68,29
H^{9}	7,15	7,32
N	—	11,38
O^{2}	—	13,01,

wonach Cahours dafür die Formel $C^{14}H^{9}NO^{2} = C^{14}H^{6}O^{2}Ak$ aufstellt, mit der Bemerkung, dass es 2 Atome Sauerstoff mehr als das Toluidin enthalte, aber für die Controle sind von ihm keine genauere Bestimmungen gemacht worden. Diese Base bildet mit Salzsäure ein in feinen farblosen Nadeln krystallisirendes Salz, und das Platindoppelchloridsalz derselben schiesst beim Erkalten in gelben Nadeln an. Mit Oxalsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gibt das Anisidin ebenfalls krystallisirbare Salze.

Nitranisidin. Behandelt man das Binitranisol (Anisol binitrique, einen Körper, worüber ich weiter unten im Zusammenhange mit anderen Producten berichten werde) $= C^{14}H^{6}O^{4}\bar{N}^{2}$ mit Alkohol und Schwefelammonium, so tritt eine starke Reaction ein, wobei in der Alkohollösung ein Körper gebildet wird und aufgelöst bleibt, welcher Säuren neutralisirt und damit krystallisirbare Salze hervorbringt. Zur Abscheidung dieser Base wird der Alkohol in gelinder Wärme bis zu $\frac{1}{8}$ des Volums der Flüssigkeit abdestillirt, dieselbe mit Salzsäure im geringen Ueberschuss versetzt, gekocht, filtrirt und mit

Ammoniak gefällt. Man erhält einem röthlichen, krystallinischen Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Umkrystallisiren mit Alkohol rein erhalten wird. Die so gereinigte Base ist *Nitranisidin* genannt worden (Anisidine nitrique). Sie krystallisirt in langen, granatrothen, glänzenden Nadeln, ist unlöslich in kaltem Wasser aber ziemlich löslich in siedendem Wasser, und sehr leicht in siedendem Alkohol, so wie auch in Aether. Das Nitranisidin wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	50,16	49,91	49,79	50,00
H^8	4,89	4,85	4,81	4,76
N^2	16,52	16,59	—	16,67
O^6	—	—	—	28,57,

was der Formel $C^{14}H^8N^2O^6 = C^{14}H^5O^3\ddot{N}Ak$ entspricht.

Es schmilzt beim Erhitzen und erstarrt dann beim Erkalten in langen Nadeln, und es scheint auch unverändert sublimirt werden zu können. Mit Salpetersäure bildet es zwar ein Salz, aber mit rauchender Salpetersäure verwandelt es sich in eine zähe Masse, die sich nicht mehr in Säuren auflöst. Brom verwandelt es in eine harzartige Masse.

Nitranisidin-Chlorammonium $C^{14}H^5O^3\ddot{N}AmCl$ wird erhalten, wenn man die Base in siedender Chlorwasserstoffsäure auflöst, worauf das Salz beim Erkalten daraus anschiesst. Man presst die braune Mutterlauge aus und reinigt es durch einige Umkrystallisirungen. Es bildet dann fast farblose prismatische Nadeln, welche vollständig analysirt worden sind.

Nitranisidinammonium-Platinchlorid, $C^{14}H^5O^3\ddot{N}AmCl + PtCl^2$, wird erhalten, wenn man warme und con-

centrirte Lösungen von dem vorhergehenden Salz und von Platinchlorid vermischt und dann erkalten lässt, wobei das Salz sich in orangebraunen Nadeln absetzt. Dasselbe ist auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Platin analysirt worden.

Nitranisidin-Bromammonium, $C^{14}\bar{H}^{5}O^{5}\ddot{\bar{N}}Am\bar{B}r$, wird auf ähnliche Weise, wie die Chlorverbindung erhalten, der es auch in seinen Verhältnissen ähnlich ist.

Schwefelsaures Nitranisindin-Ammoniumoxyd, $C^{14}\bar{H}^{5}O^{5}\ddot{\bar{N}}\dot{A}m\dddot{S}$, bildet nach der Reinigung fast farblose Nadeln, ist in Wasser sehr leicht löslich, und wurde auf den Gehalt an G, $\bar{H}$ und $\bar{N}$ analysirt.

Salpetersaures Nitranisidinammoniumoxyd, = $C^{14}\bar{H}^{5}O^{5}\ddot{\bar{N}}\dot{A}m\ddot{\bar{N}}$, wird erhalten, wenn man die Base bei gelinder Wärme in verdünnter Salpetersäure auflöst, worauf es beim Erkalten in braunen Nadeln daraus anschiesst. Man reinigt es durch Auspressen zwischen Löschpapier und Umkrystallisiren mit schwach saurem warmen Wasser. Es bildet dann ziemlich grosse prismatische Nadeln, und ist vollständig analysirt worden.

Benznitranisidinamid. Bringt man das Nitranisidin in Benzoe-biaci-chlorid (Chlorbenzoyl) und erhitzt man sie vorsichtig zusammen, so bildet sich eine feste Masse, welche eine eigenthümliche Verbindung enthält, die dem Benzamid entspricht, und welche *Benznitranisidinamid* genannt worden ist. Man reinigt sie von eingemengter Benzoesäure und Nitranisidin durch Waschen mit Wasser, Salzsäure, schwachem Alkali und mehr Wasser, und zuletzt durch Krystallisiren mit siedendem Alkohol. Das Benznitranisidinamid krystallisirt aus Alkohol in feinen, zusammengewebten, blonden Nadeln, ist unlöslich in kaltem und in warmem Wasser, wenig lös-

lich in kaltem Alkohol, aber leicht löslich in siedendem Alkohol. Aether löst selbst im Sieden wenig davon auf. Es schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich dann. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme mit dunkelbrauner Farbe auf. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Berechnet
C^{28}	61,55	61,52	61,76
H^{12}	4,53	4,62	4,41
N^{2}	10,09	—	10,29
O^{8}	—	—	23,54,

was der Formel $C^{14}H^{5}O^{5}\ddot{N}$, $NH^{2} + C^{14}H^{5}O^{2}$ entspricht.

Cinnanitronisidinamid, $C^{14}H^{4}O^{5}\ddot{N}$, $NH^{2} + C^{18}H^{12}O^{2}$, wird erhalten, wenn man das Nitranisidin in derselben Art, wie vorher, mit Cinnabiacichlorid (Chlorcinnamyl), anstatt mit Benzoebiacichlorid, behandelt. Auch geschieht die Behandlung und Reinigung des entstandenen Products auf dieselbe Weise. Nach der Reinigung ist es wenig in kaltem, aber leichter in siedendem Alkohol löslich, und es schiesst daraus in gelblichen Nadeln an. Es wurde auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff analysirt. Cinnanitronisidinamid.

Behandelt man das Trinitranisol (Anisol trinitrique s. weiter unten) mit Alkohol und Schwefelammonium in der Kälte, so erhält man eine immer dunkler roth werdende Lösung, die sich zuletzt in eine feste Masse verwandelt. Wird das Gemisch nach beendigter Einwirkung aufgekocht, dann auf ein $\frac{1}{8}$ verdunstet, mit verdünnter Salzsäure versetzt, wieder aufgekocht und filtrirt, so erhält man in der abfiltrirten dunkelbraunen Flüssigkeit durch Ammoniak einen rothen Niederschlag, der ein neu gebildetes Alkali ist, *Binitranisidin*, welches nach dem Waschen und Trocknen Binitranisidin.

ein dunkelrothes oder violettrothes Pulver bildet. Diese Base löst sich wenig in kaltem und auch nur wenig mehr in siedendem Wasser auf. Kalter Alkohol löst es ebenfalls nur wenig auf, aber siedender Alkohol in bedeutender Menge, und aus dieser Lösung setzt sich das Binitranisidin in Gestalt von dunkelvioletten, dem Zinnober ähnlichen Nadeln ab. Von siedendem Aether wird es auch etwas aufgelöst. Es schmilzt beim Erhitzen und erstarrt dann beim Erkalten zu einer dunkel violetten, krystallinischen Masse. Mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet es krystallisirbare Salze, wenn man die Säure im Ueberschuss anwendet, aber durch Wasser werden diese Salze zersetzt, wobei die Base frei wird. Durch siedende rauchende Salpetersäure wird das Binitranisidin zersetzt und in eine harzähnliche Masse verwandelt, die sich in Kali mit brauner Farbe auflöst. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	39,30	39,22	39,43
H^{7}	3,33	3,37	3,28
N^{5}	19,43	—	19,71
O^{10}	—	—	37,58

Chrysanissäure. Durch Behandeln der Anissäure oder Anissalpetersäure (Dragonsalpetersäure) mit rauchender Salpetersäure bildet sich, je nachdem die Behandlung längere oder kürzere Zeit geschieht, ausser Nitranisol und Binitranisol, zuweilen eine bedeutende Quantität von einer anderen Säure, *Chrysanissäure*, welche aus ihrer Lösung in Alkohol in goldgelben, rhomboidalen Tafeln anschiesst. Am besten wird diese Säure bereitet, wenn man trockne Anissalpetersäure mit ihrer $2\frac{1}{2}$ bis 3fachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden lang kocht, und dann die Lösung mit der 15 bis 20fachen Gewichtsmenge Wasser

verdünnt, wodurch sich ein gelbes Oel absetzt, was dann bald erstarrt. Die fein geriebene Masse ist nun ein Gemenge von Chrysanissäure, Nitranisol und Binitranisol; und man behandelt sie mit verdünntem Ammoniak, welches die erstere auflöst und die beiden letzten Körper zurücklässt. Wird die filtrirte Lösung dann verdunstet, so schiesst daraus das chrysanissaure Ammoniumoxyd in braunen Nadeln an, und wird die Lösung derselben im Wasser mit schwacher Salpetersäure zersetzt, so scheidet sich die Säure daraus in gelben Flocken ab, welche zur weiteren Reinigung mit Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier ausgepresst und in siedendem Alkohol aufgelöst werden, woraus sie sich dann in kleinen, goldgelben, glänzenden, rhomboidalen Blättern absetzen. Die Chrysanissäure löst sich selbst in siedendem Wasser wenig auf, auch nur höchst unbedeutend in kaltem aber leicht in siedendem Alkohol. Sie löst sich auch in Aether auf, besonders in der Wärme. Sie schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; beim stärkeren Erhitzen setzt sie Blätter auf den kälteren Theilen des Erhitzungsgefässes an. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bildet sie Pikrinsalpetersäure, und bei der Destillation mit Chlorkalk gibt sie Chlorpikrin. Mit der zu ihrer Sättigung erforderlichen Quantität Kali gibt sie ein leicht lösliches Kalisalz; setzt man aber mehr Kali hinzu, so wird die Säure zersetzt und eine braune Masse gebildet. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

		Gefunden		Berechnet
C^{14}	34,47	34,54	34,60	34,57
H^{5}	2,02	1,92	2,07	2,06
N^{3}	17,36	17,63	17,45	17,28
O^{14}	—			46,09,

was der Formel $C^{14}\overline{H}^{4}\overline{N}^{3}O^{13} + \dot{\overline{H}}$ entspricht, welche ausweist, dass sie in ihrem Hydratzustande dieselbe Anzahl von Atomen der darin eintretenden Elemente enthält, wie das Trinitranisol oder ein pikrinsalpetersaures Methyloxyd, welche Aetherart jedoch noch nicht dargestellt worden ist.

Chrysanissaures Ammoniumoxyd, $\dot{\overline{N}}\overline{H}^{4} + C^{14}\overline{H}^{4}\overline{N}^{3}O^{13}$, wie es bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde, krystallisirt aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit in kleinen braunen Nadeln, deren Lösung mit Kupferoxydsalzen einen gelatinösen, grüngelben, mit Eisenoxydsalzen einen gelben, mit Zinkoxydsalzen einen hellgelben, mit concentrirter Lösung von Quecksilberchlorid einen rothgelben, mit essigsaurem Bleioxyd einen flockigen chromgelben, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, und mit salpetersaurem Kobaltoxyd einen gallertartigen, gelben sich etwas ins Grüne ziehenden Niederschlag gibt.

Chrysanissaures Silberoxyd, $\dot{A}g + C^{14}\overline{H}^{4}\overline{N}^{3}O^{13}$, wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	24,11	23,83	24,00
$\overline{H}^{4}$	1,19	1,22	1,14
Ag	30,90	—	30,85

Chrysanissaures Aethyloxyd, $C^{4}\overline{H}^{5}O + C^{14}\overline{H}^{5}\overline{N}^{3}O^{13}$, wird gebildet, wenn man Salzsäuregas bis zur völligen Sättigung in eine Lösung der Chrysanissäure in Alkohol einleitet, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt und dann Wasser zusetzt. Es bildet sich dabei ein flockiger Niederschlag, den man zuerst mit ammoniakalischem Wasser wäscht, um etwas freie eingemengte Chrysanissäure daraus wegzunehmen, und darauf mit reinem Wasser. Löst man diese Aether-

art in siedendem Alkohol auf, so schiesst sie daraus beim Erkalten in durchsichtigen goldgelben Blättern an. Sie löst sich auch in Aether auf, schmilzt ungefähr bei + 100°, und wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Berechnet
C^{18}	39,70	39,59	39,85
H^{9}	3,27	3,39	3,32
N^{3}	15,27	—	15,49
O^{14}	—	—	41,34

Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in kaltes Anisol, so erhält man eine dicke Masse, welche sich mit Wasser in 3 Schichten theilt, nämlich in unverändertes Anisol, welches oben auf schwimmt, wasserhaltige Schwefelsäure, und in einen festen Körper, welcher in Gestalt von feinen Nadeln zu Boden sinkt. Die hierbei gebildete Verbindung ist *Sulfanisolid* genannt worden und man reinigt sie durch Waschen mit Wasser und Krystallisiren mit Alkohol, woraus sie in silberglänzenden Nadeln anschiesst. Das Sulfanisolid ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether, schmilzt beim gelinden Erhitzen und sublimirt sich in höherer Temperatur. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und bildet damit die Anisolschwefelsäure[1]). Es wurde zusammengesetzt gefunden aus: Sulfanisolid.

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	60,29	60,16	60,42
H^{7}	5,20	5,12	5,03
S	—	—	11,51
O^{4}	—	—	23,04,

was mit der Formel $C^{14}H^{7}SO^{4}$ repräsentirt werden kann.

---

1) Jahresbericht XXV, 855.

Phenetol. Salithol.

Analoge Verbindungen, wie die vom Anisol, sind sowohl von Baly[1]) als auch von Cahours[2]) dadurch hervorgebracht worden, dass sie die mit aller Sorgfalt getrocknete Verbindung, welche spirsaures Aethyloxyd[3]) mit Baryt bildet, der trocknen Destillation unterwarfen; dabei bleibt kohlensaurer Baryt zurück, während ein neu gebildeter Körper überdestillirt, welchen Cahours *Phenetol* und Baly *Salithol* genannt hat. Nach Baly wird das Destillat von zwei Körpern ausgemacht, von denen der eine, Phenol $= C^{12}H^6O^2$, in Kali löslich ist, während sich der andere, das Phenetol, darin nicht auflöst. Im Uebrigen geben beide Chemiker einerlei Reinigungsmethode für das Phenetol an, welche darin besteht, dass man das Destillat mit alkalischem Wasser behandelt, dann mit Chlorcalcium entwässert und nun rectificirt. Das Phenetol ist farblos, dünnflüssig, leichter als Wasser, riecht angenehm aromatisch, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Es verändert sich weder durch kalte noch warme Kalilauge, und bildet beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure eine gepaarte Säure, deren Barytsalz löslich ist und krystallisirt. Lässt man Chlor darauf einwirken, so bildet sich eine zähe Masse, welche, wenn man sie mehrere Wochen lang ruhig stehen lässt, Merkmahle von Krystallisation zeigt. Brom bildet damit eine harte krystallinische Masse, die sich in

---

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 28. — Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 269.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 463.

3) Das von Baly angewandte spirsaure Aethyloxyd war aus Gaultheriaöl bereitet worden. Er fand, dass diese Aetherart bei + 229°,5 siedet und dass sie 1,097 specif. Gewicht hat.

siedendem Alkohol auflöst und daraus beim Erkalten in Krystallen anschiesst, welche aber ein Gemenge von mehreren Substitutions-Producten zu sein scheinen. Das Phenetol wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Cahours		Baly		
C^{16}	78,48	78,72	78,54	78,45	78,68
H^{10}	8,29	8,22	8,41	8,54	8,19
O^{2}	—	—	—	—	13,13,

und beide Chemiker repräsentiren dasselbe mit der Formel $C^{16}H^{10}O^{2}$, welche darlegt, dass es die Elemente für $2CH$ mehr enthält, als das Anisol, und für welche Formel Cahours eine weitere Stütze darin erkennt, dass das Phenetol bei + 170° (175° nach Baly) kocht, d. h. dass der Siedepunkt 20° höher ist als der für Anisol.

Behandelt man das Phenetol mit seiner gleichen Volummenge rauchender Salpetersäure, so tritt nach Cahours eine so heftige Einwirkung ein, dass sich das Gemisch erhitzt. Setzt man dann Wasser hinzu, so scheidet sich ein braunes Oel auf dem Boden ab, welches nach dem Waschen mit alkalischem und darauf mit reinem Wasser keinen constanten Siedepunkt hat, und das was zuerst davon abdestillirt, ist flüssig, während das zuletzt übergehende Oel bald erstarrt. Cahours vermuthet, dass der flüssige Theil davon Nitrophenetol sei, aber er bekam keine hinreichende Menge davon, um es genau untersuchen zu können. Der feste Theil dagegen wird rein erhalten, wenn man das mit Wasser ausgefällte und bald erstarrende Oel, wie es nach einigen Minuten langen Kochen des Phenetols mit der gleichen Volummenge rauchender Salpetersäure, Waschen mit Wasser und Pressen zwischen Löschpapier erhalten wird,

Binitrophenetol. Binitrosalithol.

in siedendem Alkokol auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei er sich dann in gelben Nadeln absetzt. Beim langsamen Erhitzen lässt sich dieser Körper unverändert sublimiren, aber er explodirt, wenn man ihn rasch erhitzt. So gereinigt ist er *Binitrophenetol.*

Baly hat dasselbe Product dargestellt und *Binitrosalithol* genannt, indem er Phenetol längere Zeit mit rauchender Salpetersäure kochte, die Flüssigkeit dann mit Wasser fällte, und den Niederschlag einige Male mit Alkohol umkrystallisirte. Beide Chemiker haben diesen Körper analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Cahours	Baly		Berechnet
C^{16}	44,71	43,09	43,71	45,28
H^{8}	4,03	4,11	3,99	3,77
N^{2}	13,03	—	—	13,21
O^{10}	—	—	—	37,74,

wonach dafür die Formel = $C^{16}H^{8}N^{2}O^{10}$ zu sein scheint, der aber sowohl von Cahours als auch von Baly die Gestalt von $C^{16}\frac{H^{8}}{N}O^{2}$ gegeben wird. Baly vermuthet, dass der gefundene niedrigere Gehalt an Kohlenstoff von etwas eingemengtem Trinitrophenetol herrühre.

Nitrophenetidin.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas in die Lösung des Binitrophenetol in Alkohol, so schlägt sich Schwefel nieder, und der Alkohol enthält dann eine neue Base aufgelöst, welche mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure krystallisirbare Salze gibt, und welche selbst in braunen Nadeln krystallisirt. Diese Base hat Cahours *Nitrophenetidin* genannt. In ihrem Verhalten zu Benzoeacichlorid ist sie dem Nitranisidin unter einerlei Umständen ähnlich. Bei einer

partiellen Analyse hat sie sich zusammengesetzt gezeigt aus

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	52,60	52,7
H^{10}	5,41	5,5
N^{2}	—	15,4
O^{6}	—	26,4,

sie scheint daher mit der Formel $C^{16}H^{10}N^{2}O^{6} = C^{16}H^{7}O^{5}\bar{N}Ak$ repräsentirt werden zu müssen.

Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure auf organische Körper.

Cahours [1]) hat ferner eine ausführliche Untersuchung über die Producte unternommen, welche durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf verschiedene Körper gebildet werden.

Binitrogaultheriasäure.

Lässt man spirsaures Methyloxyd tropfenweise in ein abgekühltes Gemisch von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure fallen, so bekommt man eine tief orangefarbige Flüssigkeit; wenn sich dann die letzten Tropfen von dem spirsaurem Methyloxyd nicht mehr auflösen wollen, so setzt man noch etwas Salpeter-Schwefelsäure hinzu und lässt das Gemisch noch einige Minuten lang ruhig stehen. Darauf wird Wasser zugesetzt, wodurch sich ein fester gelber Körper abscheidet, den man einige Male mit siedendem Alkohol umkrystallisirt, um ihn rein zu kekommen. Er bildet dann fast farblose Schuppen, schmilzt bei 124—125° zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer fasrigen Masse erstarrt. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt er sich zu dünnen Blättern, und beim raschen Erhitzen verbrennt er mit Zurücklassung einer kohligen Masse. In Folge seiner Eigenschaft, mit Alkalien lösliche krystallisirbare Verbindungen zu bilden, und wegen der dafür gefundenen Zusammensetzung:

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 5.

	Gefunden				Berechnet
C^{16}	39,57	39,37	39,51	69,43	39,66
$\bar{H}^{6}$	2,54	2,62	2,46	2,54	2,48
$\bar{N}^{2}$	11,47	11,76	—	—	11,57
O^{14}	—	—	—	—	46,29

wonach er als ein spirsaures Methyloxyd betrachtet werden kann, in welchem 2 Aequivalente Wasserstoff gegen $2\dddot{\bar{N}}$ ausgewechselt worden sind, nennt Cahours ihn *Binitrogaultheriasäure*, indem er an den Namen spirsaures Methyloxyd von Gaultheriasäure erinnert, in Bezug auf die Eigenschaft, mit Basen salzartige Verbindungen zu bilden. Da jedoch wahrscheinlich nur der Wasserstoff in der wasserfreien Spirsäure bei der Operation durch salpetrige Säure ersetzt worden ist, während das Methyloxyd mit einer anderen Säure gepaart darin vorkommt, und da ausserdem, wie wir sehen werden, 1 Atom Hydratwasser darin enthalten ist, so scheint es mir, dass Cahours Formel $O^{16}\bar{H}^{6}\dddot{\bar{N}}^{2}O^{6}$ in $C^{2}\bar{H}^{5}O + C^{14}\bar{H}^{2}\dddot{\bar{N}}^{2}O^{6} + \dot{\bar{H}}$ [1]) verändert werden müsse.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Binitrogaultheriasäure in der Kälte unverändert auf, so dass sie durch Wasser wieder ausgefällt werden kann. Er-

---

1) Ich für mein Theil glaube, dass diese als eine saure Methyloxydverbindung zu betrachten sein dürfte, die mit anderen Basen Doppelsalze bilden kann, und dass also die richtige Formel dafür $(C^{2}\bar{H}^{3}O + C^{7}\bar{H}\dddot{\bar{N}}O^{3}) + (\dot{\bar{H}} + C^{7}\bar{H}\dddot{\bar{N}}O^{3})$ oder auch $= (C^{2}\bar{H}^{3}O + C^{7}\bar{H}O\dddot{\bar{N}}) + (\dot{\bar{H}} + C^{7}\bar{H}O\dddot{\bar{N}})$ ist, worin das $\dot{\bar{H}}$ des letzten Gliedes gegen eine Base ausgewechselt werden kann. In diesem Fall muss ein neuer Name dafür vorgeschlagen werden, welcher aber so lange aufgeschoben werden kann, bis die Frage genauer erforscht worden ist.

hitzt man die Lösung bis zu + 75° — 80°, so färbt sie sich unter Entwickelung von Kohlensäure roth, und dann scheidet Wasser daraus gelbe Nadeln ab, die sich sowohl in siedendem Wasser als auch in kaltem Alkohol auflösen. Erhitzt man die Lösung bis zu + 100°, so entwickelt sie schweflige Säure und Kohlensäure, die Masse schwärzt sich dann und Wasser scheidet nun braune amorphe Flocken daraus ab. — Von rauchender Salpetersäure wird die Binitrogaultheriasäure ebenfalls unverändert aufgelöst, aber beim Kochen bildet sie damit Pikrinsalpetersäure.

Binitrogaultheriasaures Ammoniumoxyd wird erhalten, wenn man die Säure in warmem und überschüssigem Ammoniak auflöst und die Lösung dann langsam erkalten lässt, wobei das Salz in gelben Nadeln anschiesst, welche bei der Analyse so zusammengesetzt gefunden wurden, dass sie der Formel $\bar{N}\bar{H}^4O + (C^2\bar{H}^3O + C^{14}\bar{H}^2\ddot{\bar{N}}^2O^6)$ entsprechen.

Binitrogaultheriasaures Silberoxyd schlägt sich, durch doppelte Zersetzung gebildet, als gelbes Pulver nieder, welches nach dem Trocknen im luftleeren Raume zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	27,15	27,50
$\bar{H}^5$	1,37	10,89
$\bar{N}^2$	—	8,02
Ag	31,24	30,94
O^{14}	—	32,11

was mit der Formel $\dot{A}g + (C^2\bar{H}^3O + C^{14}\bar{H}^2\ddot{\bar{N}}O^6$ übereinstimmt.

Die vorhin erwähnte Verbindung löst sich kalt ohne Veränderung in kaustischen Alkalien auf, kocht man aber die Lösung einige Minuten lang, so bildet sich ein wenig lösliches, rothes und in concentrisch

Binitrospirsäure.

gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz, welches durch Behandlung mit schwacher siedender Salpetersäure schön gelb wird, und sich in vielem Wasser auflöst. Beim Erkalten der Lösung setzt sich ausserdem ein krystallinisches gelbes Pulver ab. Löst man diese rothen oder gelben Fällungen in concentrirter Schwefelsäure bei + 50°, so bildet sich schwefelsaures Kali und ein gelber Körper, welcher durch Zusatz von Wasser abgeschieden wird, und dieser gelbe Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	36,78	36,72	36,92	36,84
H^{4}	1,84	1,81	1,89	1,75
N^{2}	12,15	12,35	—	12,28
O^{14}	—	—	—	49,13.

Cahours hat ihn *Binitrospirsäure* genannt, weil die Zusammensetzung so beschaffen ist, dass man sie sich als ein Spirsäurehydrat vorstellen kann, worin 2 Aequivalente Wasserstoff durch $2\overline{\ddot{N}}$ substituirt worden sind. Cahours giebt daher die Formel $C^{14}H^{4}\overline{\ddot{N}}^{2}O^{6}$, welche jedoch meiner Ansicht nach wegen der Zusammensetzung des rothen Kalisalzes richtiger die Gestalt von $C^{7}H\overline{N}O^{5} + \dot{H}$ oder $C^{7}HO\overline{\ddot{N}} + \dot{H}$ gegeben werden muss, wonach sie also dieselbe Säure ist, welche in der Binitrogaultheriasäure als eine saure Methyloxydverbindung vorkommt. Die Binitrospirsäure krystallisirt in seideglänzenden Nadeln oder in kleinen harten Prismen. Sie löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und auch ziemlich leicht in siedendem Wasser. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt sie und darauf sublimirt sie sich. Sie färbt Eisenoxydsalze roth. Siedende Salpetersäure verwandelt sie in Pikrinsalpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure

löst sie in der Kälte unverändert auf, aber bei + 100° wird sie in der Lösung zersetzt, indem sie unter Entwickelung von schwefliger Säure in eine kohlige Masse übergeht. —

Das oben angeführte *rothe Kalisalz* wird rein erhalten, wenn man es zwischen Löschpapier auspresst und dann wiederholt umkrystallisirt, wobei man es dann in concentrisch gruppirten Nadeln erhält. Es verpufft auf glühenden Kohlen. Beim Kochen mit einer concentrirten Kalilauge scheint es zersetzt zu werden. In Folge der Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff scheint es der Formel $KC^7HO\ddot{N} + \dot{H}$ zu entsprechen, welcher jedoch Cahours die Gestalt von $C^{14}H^5\ddot{N}O + 2\dot{K}$ giebt.

Das *gelbe Kalisalz*, welches durch Kochen des rothen Kalisalzes mit verdünnter Salpetersäure gebildet wird, setzt sich beim Erkalten in Gestalt eines gelben Krystallmehls ab. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, und unlöslich in Alkohol und Aether. Es verpufft auf glühenden Kohlen, und ist zufolge einer vollständigen Analyse der Formel $\dot{K}C^7HO\ddot{N} + \dot{H}C^7HO\ddot{N}$ entsprechend zusammengesetzt. Es ist also ein saures Salz, während das rothe ein neutrales ist. Cahours stellt jedoch dafür die Formel $\dot{K}C^{14}H^5\ddot{N}^2O^5$ auf.

Das *Barytsalz* schlägt sich als ein gelbes Pulver nieder, wenn man die Säure mit Barytwasser behandelt.

Das *Natronsalz* ist viel leichter löslich als das entsprechende Kalisalz.

Das *Silberoxydsalz* wird erhalten, wenn man kohlensaures Silberoxyd mit einer Lösung der Säure kocht, worauf es sich aus der Lösung beim Erkalten

in kleinen Krystallkörnern absetzt, welche zufolge der Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff darin der Formel $\dot{A}gC^{7}\bar{H}O\ddot{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}C^{6}\bar{H}O\ddot{\bar{N}}$ entsprechend zusammengesetzt zu seyn scheinen, aber Cahours stellt dafür die Formel $\dot{A}gC^{14}\bar{H}^{5}\bar{N}^{2}O^{5}$ auf.

Die *Aethyloxydverbindung* dieser Säure wird erhalten, wenn man Salzsäuregas in die siedende Lösung dieser Säure in Alkohol leitet, und dann Wasser zusetzt, wodurch sie sich in Gestalt eines schweren Oels abscheidet. Wird dieses Oel mit Wasser gewaschen, in siedendem Alkohol aufgelöst und diese Lösung erkalten gelassen, so scheidet es sich in kleinen glänzenden Tafeln ab. Diese Aetherart schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder beim Erkalten krystallinisch. Erhält man sie aber mehrere Minuten lang geschmolzen, so bleibt sie lange Zeit nachher noch flüssig, bis sie am Ende zu einer harzigen Masse erstarrt. Mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd bildet diese Aetherart krystallisirende Verbindungen. Von concentrirter Kalilauge wird sie zersetzt und in Binitrospirsäure verwandelt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{18}	42,30	43,11	42,19
$\bar{H}^{8}$	3,21	3,20	3,12
$\bar{N}^{2}$	10,76	—	10,94
O^{14}	—	—	43,75.

Sie ist also ähnlich, wie das saure weinsaure Aethyloxyd, eine *saure* Aetherart, und sie wird durch die Formel $(C^{4}\bar{H}^{10}O + C^{7}\bar{H}O\ddot{\bar{N}}) + (\dot{\bar{H}} + C^{7}\bar{H}O\ddot{\bar{N}})$ ausgedrückt, wodurch auch ihre Eigenschaft, mit Basen salzartige Verbindungen zu bilden, erklärt wer-

den kann. Cahours giebt jedoch der Formel die Gestalt von $C^4\overline{H}^5O + C^{14}\overline{H}^3\ddot{\overline{N}}^2O^3$.

Wird der feste gelbe Körper, welcher sich durch Wasser aus der Flüssigkeit abscheidet, die bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf spirsaures Methyloxyd gebildet wird, mit warmem Alkohol behandelt, so bekommt man eine Lösung, in welcher beim Erkalten ein Körper aufgelöst bleibt, während Binitrogaultheriasäure daraus anschiesst. Dieser Körper kann auch erhalten werden, wenn man das bei der angeführten Operation gebildete Metamorphosen-Product sogleich mit kaltem Alkohol behandelt. Bei der freiwilligen Verdunstung des Alkohols schiesst er in gelben Tafeln an, welche Cahours bei der Analyse zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{19}	33,07	32,91	33,45
$\overline{H}^5$	1,63	1,60	1,74
$\overline{N}^5$	15,19	—	14,63
O^{18}	—	—	50,18.

Cahours betrachtet ihn als ein spirsaures Methyloxyd, worin 3 Aequivalente Wasserstoff gegen 3 $\ddot{\overline{N}}$ ausgewechselt worden sind. Man kann sich jedoch nur schwierig eine richtige Vorstellung von der Art seiner Zusammensetzung machen, ungeachtet es mir scheinen will, dass er $= (C^2\overline{H}^5O + \ddot{\overline{N}}) + 2(C\overline{H}^7O\ddot{\overline{N}})$ seyn kann.

Bei der Behandlung der Anissäure mit schwach warmer rauchender Salpetersäure bildet sich, wie wir wissen, Nitranissäure (Dragonsalpetersäure Berz.). Behandelt man sie aber damit in der Siedhitze, so entwickelt sich Kohlensäure, während zwei neue Körper gebildet werden, von denen der eine, welcher

Binitranisol.

sich in Kali auflöst, Pikrinsalpetersäure ist, während der andere in Kali und Wasser fast unlöslich ist. Dagegen löst sich dieser letztere in siedendem Alkohol und Aether, und er setzt sich daraus beim Erkalten wieder in schwach gelben, glänzenden, langen Nadeln ab, die bei + 85° bis 86° schmelzen, und in einem abgeschlossenen Rohr sich beim Erhitzen zu feinen Nadeln sublimiren. Bei der Analyse wurden sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	42,27	42,13	42,35
H^{6}	2,99	3,06	3,02
N^{2}	14,24	—	14,14
O^{10}	—	—	40,49

wonach sie Cahours mit der Formel $C^{14}H^{6}\dddot{N}^{2}O^{2}$ repräsentirt und *Binitranisol* nennt, weil 2 Aequivalente Wasserstoff darin gegen 2 $\dddot{N}$ ausgewechselt worden sind. Inzwischen sollte ich glauben, dass dieser Körper richtiger mit der Formel $C^{14}H^{6}O^{4}\dddot{N}^{2}$ ausgedrückt werde. Er stimmt mit dem überein, welcher durch Behandlung des Anisols mit Salpetersäure erhalten wird.

Phanolsalpetersäure. Durch siedende verdünnte Kalilauge verändert sich das Binitranisol nicht, aber wohl durch siedende concentrirte Kalilauge. Nach anhaltendem Kochen bildet sich dabei ein wenig lösliches Kalisalz, welches in langen, orangegelben Krystallen anschiesst, und welches nach der Zersetzung mit Salpetersäure oder Salzsäure einen in Wasser wenig löslichen Körper absetzt, der aus seinen Lösungen in Alkohol oder Aether in langen hellgelben Blättern anschiesst, und welcher mit Kali, Natron, Ammoniumoxyd und Baryt krystallisirende Salze bildet. In Folge der damit aus-

geführten vollständigen Analysen hat sich dieser Körper als derselbe herausgestellt, welchen Laurent entdeckt und Nitrophenissäure (Phenolsalpetersäure Berz.) genannt hat $= \text{H}\ddot{\text{N}} + C^{12}H^{5}NO^{4}$.

Die Anissäure löst sich bei gelinder Wärme ohne Farbe in Salpeter-Schwefelsäure auf, aber beim stärkeren Erhitzen entwickelt sich Kohlensäure. Setzt man das Erhitzen fort, bis sich die Flüssigkeit anfängt zu trüben, so theilt sie sich beim Erkalten in 2 Schichten, von denen die obere ölähnlich ist und allmälig erstarrt. Durch Wasser scheidet sich noch mehr von diesem erstarrenden Oel aus der Flüssigkeit ab, welches dabei aber zu Boden sinkt. Das hierbei gebildete Product wird dadurch von Säure befreit, dass man es mit warmem Wasser wäscht. Es löst sich leicht in warmem Alkohol, aber leichter in einem Gemisch von Alkohol und Aether, und es schiesst daraus in rhombischen Tafeln an. Es schmilzt bei + 58 bis 60° und sublimirt sich beim vorsichtigen Erhitzen. Es löst sich unzersetzt sowohl in concentrirter Schwefelsäure als auch in Salpetersäure auf. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus: Trinitranisol.

	Gefunden					Berechnet
C^{14}	34,54	34,19	34,45	34,52	34,47	34,56
H^{5}	2,12	1,97	2,06	2,14	2,15	2,05
$\ddot{N}^{3}$	17,33	17,25	—	—	—	17,28
O^{14}	—	—	—	—	—	46,11

Cahours nennt es Trinitranisol und giebt dafür die Formel $C^{14}\frac{H^{5}}{\ddot{N}^{3}}O^{8}$, welche meiner Ansicht nach in $C^{14}H^{5}O^{5}\ddot{N}^{3}$ verwandelt werden muss. Das Trinitranisol wird auch durch Behandlung des Anisols mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten.

Pikranissäure. Durch verdünnte alkalische Lösungen wird das Trinitranisol selbst im Sieden nicht verändert, kocht man es aber mit einer concentrirten Kalilauge, so färbt es sich stark rothbraun, und nach einigen Minuten wird es zersetzt, indem sich ein Kalisalz bildet, welches von siedendem Wasser aufgelöst wird, und dann beim Erkalten daraus in langen gelben Nadeln wieder anschiesst. Setzt man Salpetersäure zu der Lösung des Kalisalzes in der Wärme, so scheidet sich daraus beim Erkalten eine Säure in gelben glänzenden Nadeln ab. Diese Säure ist *Pikranissäure* genannt worden. Sie löst sich wenig in kaltem aber bedeutend in siedendem Wasser auf. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst, und beim freiwilligen Verdunsten schiesst sie daraus in Prismen an. Durch rauchende Salpetersäure scheint sie selbst im Sieden nicht verändert zu werden. Bei der Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{12}	31,20	31,45	31,21	31,29	31,44
H^{5}	1,36	1,19	1,40	1,30	1,31
N^{5}	18,34	18,46	—	—	18,34
O^{14}	—	—	—	—	48,91,

was der Formel $C^{12}H^{2}N^{5}O^{15} + \dot{H}$ entspricht, welche dieselbe ist, wie für die Pikrinsalpetersäure, aber sie unterscheidet sich davon durch eine andere Krystallform, durch einen anderen Schmelzpunkt und durch eine ungleiche Löslichkeit ihrer Salze u. s. w. Die Salze von *Kali* und *Baryt* sind auf ihren Gehalt an Base analysirt worden. Das Barytsalz krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in gelben, seideglänzenden Nadeln, welche wenig löslich sind. Das *Strontiansalz* ist dem Barytsalz ähnlich. Das *Natronsalz* krystallisirt ebenfalls in gelben Nadeln und ist viel

leichter löslich als das Kalisalz. Das *Ammoniumoxydsalz* ist wenig löslich in kaltem aber leicht löslich in warmem Wasser, und es krystallisirt beim Erkalten zuweilen in gelben und zuweilen in rothen Nadeln, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{12}	29,30	29,35	29,27
H^{6}	2,49	2,45	2,43
N^{4}	22,86	22,89	22,76
O^{14}	—	—	45,54,

was der Formel $\dot{N}H^{4} + C^{12}H^{2}N^{3}O^{13}$ entspricht.

Die Pikranissäure löst Silberoxyd auf und das Silberoxydsalz krystallisirt beim Verdunsten in orangegelben Nadeln.

Bekanntlich bildet sich, wenn man krystallisirte Benzoesäure mit concentrirter und noch besser mit rauchender Salpetersäure kocht, Nitrobenzoesäure, die als dadurch entstanden angesehen werden kann, dass H gegen $\dddot{N}$ ausgewechselt worden ist. Bringt man dagegen geschmolzene Benzoesäure in kleinen Stücken in Salpeter-Schwefelsäure, die bis zu + 50° — 60° erwärmt worden ist, so löst sie sich unter schwacher Gas-Entwickelung auf. Wird die Lösung dann gekocht, bis sie sich zu trüben anfängt, und setzt man dann Wasser zu, so scheiden sich gelbe Flocken ab, die durch Waschen weiss werden. Dieses Product wird dadurch gereinigt, dass man es zwischen Löschpapier presst, dann in siedendem Alkohol auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei es in glänzenden Blättern oder Prismen daraus anschiesst, welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus: Binitrobenzoesäure.

	Gefunden					Berechnet
C^{14}	39,53	39,80	39,60	39,27	39,38	39,56
$\bar{H}^4$	2,03	2,09	1,95	1,94	2,08	1,88
$\bar{N}^2$	13,22	13,51	—	—	—	13,34
O^{12}	—	—	—	—	—	45,22

Man kann daher annehmen, dass $2\bar{H}$ in der Benzoesäure gegen $2\ddot{\bar{N}}$ ausgewechselt seyen, weshalb Cahours dasselbe mit der Formel $C^{14}\bar{H}^5\ddot{\bar{N}}^2O^3 + \dot{\bar{H}}$ repräsentirt und *Binitrobenzoesäure* nennt. Das für die wasserfreie Säure berechnete Atomgewicht = 2537,5 ist durch zwei Bestimmungen des Gehalts an Silberoxyd in dem Silbersalz dieser Säure controlirt worden, woraus nach einer Mittelzahl das Atomgewicht 2550,4 folgt. Die Binitrobenzoesäure schmilzt beim Erwärmen und kann selbst zu feinen Nadeln sublimirt werden. Sie löst sich etwas in siedendem Wasser und schiesst daraus beim Erkalten wieder an. Aus ihrer Lösung in warmer Salpetersäure setzt sie sich beim Erkalten in harten glänzenden Krystallen ab. Von Schwefelsäure wird sie in gelinder Wärme aufgelöst, aber in höherer Temperatur dadurch zerstört. Mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd bildet sie leicht lösliche krystallisirende Salze, aber die Salze von Silberoxyd und Bleioxyd sind wenig löslich. Das *Ammoniumoxydsalz* krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln und ist zufolge einer vollständigen Analyse nach der Formel $\dot{N}\bar{H}^4 + C^{14}\bar{H}^7\bar{N}^2O^{11}$ zusammengesetzt.

Die *Aethylverbindung* wird erhalten, wenn man die Säure bis zur völligen Sättigung in siedendem concentrirten Alkohol auflöst, wobei sie sich in Gestalt eines schweren Oels abscheidet, und dessen Quantität sich noch vermehrt, wenn man nun Wasser

zusetzt. Man reinigt diesen Aether dadurch von freier Säure, dass man ihn mit wenig verdünntem Ammoniak, darauf mit reinem Wasser wäscht, in siedendem Alkohol auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei er in langen, feinen, glänzenden und schwach gelben Nadeln anschiesst. Beim Behandeln mit kaustischem Kali zersetzt sich dieser Aether leicht in Alkohol und in binitrobenzoesaures Kali. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{18}	44,72	44,67	44,83	45,00
H^{8}	3,49	3,44	3,39	3,33
N^{2}	11,58	—	—	11,67
O^{12}	—	—	—	40,00,

was der Formel $C^4H^5O + C^{14}H^3N^2O^{11}$ entspricht.

Cuminsäure löst sich bei gelinder Wärme in Salpetersäure auf und die Lösung entwickelt beim Erwärmen rothe Dämpfe. Hat das Kochen einige Minuten lang fortgedauert und setzt man dann Wasser zu, so scheidet sich ein Oel ab, welches bald darauf erstarrt. Dieses Product wird dadurch gereinigt, dass man es fein reibt, mit Wasser auswäscht und mit Alkohol krystallisirt. Es bildet blassgelbe Blätter, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether, und bildet mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd krystallisirbare Salze. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus: Nitrocuminsäure.

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	57,33	57,32	57,41
H^{11}	5,42	5,33	5,26
N	6,79	—	6,69
O^{8}	—	—	30,64

was Cahours mit der Formel $C^{20}H^{11}\ddot{N}O^4$ repräsen-

tirt, mit der Bemerkung, dass es dadurch aus der Cuminsäure gebildet worden sey, dass 1 Aequivalent Wasserstoff darin durch $\overset{\cdots}{\overline{N}}$ substituirt worden wäre. Setzt man die Formel $= C^{20}\overline{H}^{10}O^{2}\overset{\cdots}{\overline{N}} + \dot{\overline{H}}$, so würde das Atomgewicht für die wasserfreie Säure = 2500 seyn, während die Analyse des Silbersalzes ein Atomgewicht von 2512 dafür herausstellte.

Binitrocuminsäure. Setzt man geschmolzene Cuminsäure zu gelinde erwärmter Salpeter-Schwefelsäure, so löst sie sich ohne Gasentwickelung darin auf, erwärmt man aber dann die Lösung, so entwickeln sich reichlich rothe Dämpfe. Nach einer Weile trübt sich die Flüssigkeit und setzt kleine glänzende Krystallflitter ab, welche nach dem Waschen mit Wasser durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt werden. Das so gereinigte Product krystallisirt in Blättern ist leicht löslich in Aether, verändert sich nicht durch Kochen mit selbst rauchender Salpetersäure so wie auch nicht durch warmes Ammoniak oder durch concentrirte Lösungen von Kali und von Natron. Cahours fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	47,33	47,20	47,25
$\overline{H}^{10}$	4,03	3,96	3,93
$\overline{N}^{2}$	10,87	10,79	11,03
O^{12}	—	—	37,79,

und er stellt dafür die Formel $C^{20}\overline{H}^{10}\overset{\cdots}{\overline{N}}{}^{2}O^{4}$ auf, indem er es als dadurch gebildet betrachtet, dass in der Cuminsäure 2 Aequivalente Wasserstoff durch $2\overset{\cdots}{\overline{N}}$ ersetzt worden seyen, und er nennt es daher *Binitrocuminsäure*, ungeachtet es nicht die Eigenschaften einer Säure besitzt.

Bekanntlich hat Kane[1]) durch Behandlung des Amyl-Alkohols (Aceton Berz.) mit Salpetersäure ein Product erhalten, welches von ihm Mesitic-Aldehyd (Pteleyl-Aldehyd Berz.) genannt worden ist, und ausserdem eine Verbindung, welche von Kane *salpetrigsaures Pteleyloxyd* genannt worden ist, und von welcher er vermuthete, dass sie nach der Formel $C^6H^5O\ddot{N}$ zusammengesetzt sey. Cahours hat nun eine Verbindung dargestellt, welche ebenfalls mit der letzten Formel ausgedrückt werden kann, deren Eigenschaften aber wesentlich von denen verschieden sind, welche Kane für den von ihm dargestellten Körper angiebt. Man erhält sie, wenn man Oenol (Mesitylen Kane) tropfenweise und unter Umrühren zu Salpetersäure setzt, wobei sich ein weisser fester Körper in Gestalt von Flocken absetzt, welche sich nach dem Trocknen aus Nadeln bestehend zeigen. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren mit Alkohol, wobei der neue Körper weiss wird, während in dem Alkohol ein gelber Farbstoff aufgelöst bleibt. Dieser Körper lässt sich sublimiren, und wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus: Pteleyloxyd, salpetrigsaures.

	Gefunden			Berechnet
C^6	42,43	42,29	42,26	42,35
H^5	3,44	3,49	3,61	3,53
$\ddot{N}$	16,55	—	—	16,47
O^4	—	—	—	37,65.

H. Rose[2]) hat mehrere Analysen mitgetheilt, welche von verschiedenen seiner Zöglinge in seinem Laboratorium ausgeführt worden sind, und welche die unorganischen Bestandtheile mehrerer Pflanzen und Analysen von Pflanzen- und Thierstoffen auf ihre unorganischen Bestandtheile.

1) Jahresb. XIX, 598.
2) Poggend. Ann. LXXVI, 305.

Theile derselben, so wie auch gewisse Thierstoffe betreffen, nämlich Erbsen und Erbsenstroh, Raps und Rapsstroh, den Kieselsäuregehalt in Equiseteceen, Weizen und Weizenstroh, Ochsenblut, Pferdefleisch, feste und flüssige Excremente von Menschen, Ochsengalle, Kuhmilch, das Weisse und Gelbe von Hühnereiern, Hefe. Da solche specielle Analysen hier nicht wohl speciell angeführt werden können, so weise ich auf die Abhandlung hin.

Thierchemie.

Chemische Statik des menschlichen Körpers.

Barral[1]) hat nun die Einzelheiten seiner Versuche über die chemische Statik des menschlichen Körpers genauer mitgetheilt, auf welche die im vorigen Jahresbericht, S. 515, angeführten Aequationen für die Verwendung der verzehrten Nahrungsmittel und für die thierische Wärme gegründet worden waren. Dabei hat er alle Mal 5 Tage lang experimentirt: A) mit sich selbst, 29 Jahr alt und 47,5 Kilogrammen wiegend, und zwar von Ende December bis Anfangs Januar, wo die Mitteltemperatur 0°,54 C war; B) wiederum mit sich selbst, und zwar von Ende July bis Anfang August, wo die Mitteltemperatur + 20°,18 war; C) mit seinem Sohn, welcher 6½ Jahr alt war und 15 Kilogrammen wog, und zwar vom 18—22 Februar, wo die Temperatur = 4°,23 war; D) mit seinem Aufwärter im Laboratorium, welcher 50 Jahre alt war und 58,7 Kilogrammen wog, und zwar vom 14 — 18 März bei einer Mitteltemperatur von 6°,32; und E) mit einem unverheiratheten Frauenzimmer, welches 32 Jahr alt war und 62,2 Kilogrammen wog, und zwar vom 26 — 30 Mai, bei einer Mitteltemperatur von 17°,25. Als ein Mittelre-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 129.

sultat einer jeden Versuchsreihe von 5 Tagen gibt Barral an:

Tab. I, verbrauchte Nahrungsmittel während eines Tages.

A.	Chlor	7,814		
	Mineralstoffe ohne Chlor	31,264		
	Wasser	1998,592		
	Organische Stoffe, bei + 110° getrocknet, zusammen	717,130	Kohlenstoff	366,189
			Wasserstoff	57,253
			Stickstoff	27,953
			Sauerstoff	265,734
	In Summa	2755 Grammen.		

B.	Chlor	3,220		
	Mineralstoffe ohne Chlor	20,110		
	Wasser	1842,433		
	Organische Stoffe, getrocknet bei + 110, zusammen	520,237	Kohlenstoff	264,886
			Wasserstoff	42,757
			Stickstoff	21,167
			Sauerstoff	191,427
	In Summa	2386 Grammen.		

C.	Chlor	1,885		
	Mineralstoffe ohne Chlor	9,382		
	Wasser	1069,126		
	Organische Stoffe, getrocknet bei + 110°, zusammen	315,812	Kohlenstoff	154,304
			Wasserstoff	23,760
			Stickstoff	7,926
			Sauerstoff	129,822
	In Summa	1396 Grammen.		

D.	Chlor	3,968		
	Mineralstoffe ohne Chlor	31,194		
	Wasser	2001,994		
	Organische Stoffe, getrocknet bei + 110°, zusammen	673,448	Kohlenstoff	331,818
			Wasserstoff	49,290
			Stickstoff	27,260
			Sauerstoff	265;080
	In Summa	2710 Grammen.		

E.	Chlor	5,223		
	Mineralstoffe ohne Chlor	23,500		
	Wasser	1737,386		
	Organische Stoffe, getrocknet bei + 110°, zusammen	573,491	Kohlenstoff	292,739
			Wasserstoff	45,129
			Stickstoff	22,428
			Sauerstoff	213,195
	In Summa	2339,6 Grammen.		

Tabelle II. Ausleerungen während eines Tags durch den Harn und Excremente:

A.	Chlor	5,025		
	Mineralstoffe ohne Chlor	15,386		
	Wasser	1177,764		
	Organische trockne Stoffe	66,425	Kohlenstoff	30,456
			Wasserstoff	5,364
			Stickstoff	13,661
			Sauerstoff	16,944
	In Summa	1265 Grammen.		

B.	Chlor	3,783		
	Mineralstoffe ohne Chlor	12,148		
	Wasser	1032,858		
	Organische getrocknete Stoffe	50,611	Kohlenstoff	22,609
			Wasserstoff	4,102
			Stickstoff	11,076
			Sauerstoff	12,824
	In Summa	1099,4 Grammen.		

C.	Chlor	1,964		
	Mineralstoffe ohne Chlor	6,048		
	Wasser	567,196		
	Organische getrocknete Stoffe	29,392	Kohlenstoff	14,118
			Wasserstoff	2,358
			Stickstoff	4,913
			Sauerstoff	8,003
	In Summa	604,6 Grammen.		

D.	Chlor	3,431		
	Mineralstoffe ohne Chlor	15,256		
	Wasser	1865,708		
	Organische getrocknete Stoffe	78,405	Kohlenstoff	35,029
			Wasserstoff	6,355
			Stickstoff	17,749
			Sauerstoff	19,272
	In Summa	1962,8 Grammen.		

E.	Chlor	3,154		
	Mineralstoffe ohne Chlor	8,005		
	Wasser	1138,220		
	Organische getrocknete Stoffe	42,221	Kohlenstoff	18,179
			Wasserstoff	3,439
			Stickstoff	10,766
			Sauerstoff	9,837
	In Summa	1191,6 Grammen.		

Vergleicht man die verzehrten Nahrungsmittel mit dem, was durch die Ausleerungen wieder abgegeben worden ist, so erhält man die

Tab. III, welche ausweist, was die Nahrungsstoffe mehr enthielten, als ausgeleert worden ist:

	A	B	C	D	E	
Wasser	820,6	809,5	501,9	13,63	599,2	Gramm.
Mineralstoffe ohne Chlor	15,9	8,0	3,3	15,9	15,5	—
Chlor	2,8	0,6	0,0	0,6	2,0	—
Kohlenstoff	335,7	242,3	140,2	296,8	274,6	—
Wasserstoff	51,9	38,7	21,4	42,9	41,7	—
Stickstoff	14,3	10,1	3,0	9,6	11,6	—
Sauerstoff	248,8	178,6	121,8	245,8	203,4	—

Berechnet man nun für die Taf. III und für A, worin der directe Wassergehalt 820 Grammen beträgt, dass 31,1 Grammen Wasserstoff erforderlich sind, um mit der da vorhandenen Sauerstoff-Quantität = 248,8 Grammen 279,9 Grammen „Prädispositions-Wasser“ zu bilden, worauf noch 20,8 Grammen Wasserstoff übrig bleiben, welche beim Athmen 166 Grammen Sauerstoff aufnahmen, um damit 187,1 Grammen „Athmungs-Wasser“ zu bilden, so erhält man in Summa 1287,8 Grammen „Ausdunstungs-Wasser,“ welches sich zu dem „Ausleerungs-Wasser“ (1177,8 S. Tab. II) wie 1,008 : 1 verhält. — Auf der anderen Seite erfordern die 335,7 Grammen Kohlenstoff, welche die Nahrungsmittel mehr enthalten als die Ausleerungen, 895,2 Grammen Sauerstoff, um damit 1230,9 Grammen Kohlensäure zu bilden, und da diese 1230,9 Grammen Kohlensäure sich den vorhin erhaltenen 1287,8 Grammen Ausdunstungswasser hinzuaddiren, so bekommt man in Summa 2518,7 Grammen Transpiration, welche Zahl sich zu der totalen Ausleerung (1265, S. Tab. II) verhält, wie 1,991 : 1. Macht man dieselben Berechnungen für B, C, D und E, so erhält man folgende Verhältnisse:

Tabelle IV.

Wasser in den Nahrungsstoffen	820,8	809,5	501,9	136,3	599,2	Grammen.
Prädispositions-Wasser	279,9	200,9	137,0	276,5	225,8	„
Athmungs-Wasser	187,1	147,6	55,8	109,8	173,7	„
Gesammtes Ausleerungs-Wasser	1287,8	1158,0	694,7	522,6	998,7	„
Verhältniss x : 1	1,008	1,122	1,225	0,280	0,877	„
Kohlensäure	1230,9	888,4	514,8	1088,3	1006,9	„
Gesammte Transpiration	2518,7	2046,5	1208,7	1610,9	2005,6	„
Verhältniss y : 1	1,991	1,861	1,997	0,863	1,683	„

Aus diesen Versuchen ergibt sich der Schluss, dass die Kohlenstoff-Quantität, welche während 1 Stunde durch die Perspiration verbraucht wurde,

Für A = 13,98 Grammen. Für D = 12,33 Grammen.
„ B = 10,06 „ „ E = 11,42 „
„ C = 5,83 „

gewesen ist, und dass sich diese Quantität vermindert, wenn die Temperatur höher wird. Eben so zeigt es sich daraus, dass die Quantität von Stickstoff, welche durch das Athmen weggehen muss, zwischen $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{4}$ von der beträgt, welche durch die Nahrungsmittel herbeigeführt worden ist, dass aber dieser Stickstoff jedoch nicht mehr als ungefähr 1 Gewichtsprocent von der ausgeathmeten Kohlensäure ausmacht. Die Quantität von Wasserstoff, welche während 24 Stunden durch den Respirationsprocess verbrannt worden ist, stellt sich heraus:

Für A = 20,8 Grammen. Für D = 12,2 Grammen
„ B = 16,4 „ „ E = 16,3 „
„ C = 6,2 „

und ungeachtet es für den Respirationsprocess natürlicherweise gleichgültig sein kann, ob Wasserstoff oder Kohlenstoff durch Respiration oxydirt wird, so will es doch scheinen, wie wenn sich diese

beiden Grundstoffe innerhalb gewisser Grenzen einander ersetzen könnten. In Betreff des Wassergehalts, so legt die folgende 5te Tabelle aufs deutlichste vor, wie er sich bei den Versuchen gezeigt hat:

Tabelle V.

Versuche.	Wasser der Nahrungsstoffe.	Prädispositions-Wasser	Wasser gebildet beim Athmen.	Summa des eingetretenen Wassers.	Wasser im Harn	Wasser in den Excrementen.	Summa von allem ausgeleerten Wasser.	Perspirations-Wasser.	
A.	1998,6	279,9	187,1	2465,6	1071,5	106,3	1177,8	1287,8	Grammen.
B.	1842,4	200,9	131,2	2174,5	978,1	54,8	1032,9	1141,6	"
C.	1069,1	137,0	55,8	1261,9	504,8	62,4	567,2	694,7	"
D.	2002,0	276,5	109,8	2388,3	1723,0	142,7	1865,7	522,6	"
E.	1737,4	225,8	173,7	2136,9	1112,4	25,8	1138,2	998,7	"

Was ferner den Chlorgehalt anbetrifft, so haben die 3 Versuche A, D und E eine grössere Quantität Chlor in den Nahrungsmitteln ausgewiesen als in den Ausleerungen, während die beiden anderen Versuchsreihen ein umgekehrtes Verhältniss herausstellen. Was ferner die trocknen Nahrungsmittel und das Wasser anbetrifft, so legt die folgende Tabelle ihr Verhältniss während eines Tages vor.

Tabelle VI.

	Verzehrte Nahrungsmittel.			In Procenten.	
	Wasser.	Trockne Nahrungsmittel.		Wasser.	Trockne Nahrungsmittel
A.	1998,6	756,3	Grammen	72,5	27,5
B.	1842,4	543,6	"	77,2	22,8
C.	1069,1	327,1	"	76,5	23,5
D.	2002,0	708,7	"	73,8	26,2
E.	1737,4	602,2	"	74,2	25,8

Die Endresultate seiner Versuche über die chemische Statik fasst **Barral** in den folgenden beiden Tabellen zusammen:

Tabelle VII.

	Aufnahme für 1 Tag.			Abgang für 1 Tag.					
Versuche.	Feste und flüssige Nahrungsstoffe.	Sauerstoff.	Summa.	Perspirations-Wasser.	Kohlensäure.	Feste und flüssige Ausleerungen.	Andere Verluste.	Summa.	
A.	2755,0	1061,5	3816,5	1287,8	1230,9	1265,0	32,8	3816,5	Grammen.
B.	2386,0	777,3	3163,3	1141,6	888,4	1099,4	33,9	3163,3	"
C.	1396,2	423,4	1819,6	694,7	514,0	604,6	6,3	1819,6	"
D.	2710,7	889,1	3599,8	522,6	1088,0	1962,8	26,1	3599,8	"
E.	2839,6	886,7	5226,3	998,7	1006,9	1191,6	29,1	3226,3	"

oder, wenn diese Tabelle auf Procente reducirt wird, so entsteht die

Tabelle VIII.

	Aufnahme.		Abgang.			
Versuch.	Feste und flüssige Nahrungsstoffe.	Sauerstoff.	Perspirations-Wasser.	Kohlensäure.	Feste und flüssige Ausleerungen.	Andere Verluste.
A.	72,2	27,8	33,8	32,3	33,2	0,7
B.	75,4	24,6	36,1	28,8	34,7	0,4
C.	76,7	23,3	38,2	28,3	33,2	0,3
D.	75,3	24,7	14,5	30,2	54,6	0,7
E.	72,5	27,5	31,0	31,3	36,9	0,8

Chemische Statik der Schaafe.

Barral [1]) hat auch einige ähnliche Versuche mit Schaafen vorgenommen, besonders in Bezug auf ihre Fütterung mit und ohne Kochsalz. Die Versuche sind noch nicht in ihren Einzelheiten mitgetheilt worden, aber es will daraus doch scheinen, dass bei dem Füttern mit Kochsalz der Stickstoffgehalt in den Excrementen bedeutend vermehrt werde.

Werth der Nahrungsstoffe.

Henneberg [2]) zieht aus den Fütterungs-Versuchen, welche er bei Schaafen angestellt hat, folgende Schlüsse: 1) In den Nahrungsstoffen, welche wegen ihrer Zusammensetzung zu einerlei Gruppe von Körpern gehören, ist der Nahrungs-Werth derselben dem Stickstoffgehalt darin proportional. Zu ähnlichen Nahrungsstoffen gehören: Heu der Gräser; Heu und Stroh der Leguminosen; Stroh der Cerealien; Wurzelgewächse; Saamenarten und Getraide. 2. Die erwähnte Proportionalität findet nicht statt, wenn man von der Nahrungsfähigkeit der einen Gruppe auf die einer anderen schliessen will, sondern es ist weit besser, von im Grossen angestellten practischen Versuchen auszugehen, um für den Werth der verschiedenen Nahrungsstoffe unter sich einen Maassstab zu erhalten. Was diese Regeln anbetrifft, so scheint Lassaigne [3]) noch den den älteren Ansichten anzuhängen und zu glauben, dass der eine Nahrungsstoff durch einen anderen ersetzt werden könne, wenn man nur von dem ersetzenden so viel gibt, dass der Stickstoffgehalt darin eben so gross ist, wie in dem durch ihn ersetzten.

---

1) Compt. rend. XXIX, 419.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 336.
3) Journ. de Ch. med. V, 424.

Lassaigne[1]) hat einige Versuche mit einem Stieglitz angestellt und gefunden, dass der Stickstoffgehalt in dem Saamen, welcher von diesem Vogel während 4 Tage verzehrt wurde, 0,164 Grammen betrug, während der Stickstoffgehalt in den Excrementen während derselben Zeit nur 0,094 Grammen ausmachte. Nahrungsversuche mit dem Stieglitz.

Millon[2]) hat ebenfalls Versuche über die chemische Statik des thierischen Organismus und zwar am Kaninchen angestellt. Hauptsächlich hat er sich mit einer genaueren Erforschung einer Untersuchungsmethode beschäftigt, welche gewählt werden muss, wenn man dabei zu sicheren Resultaten gelangen will, und daher mit den Vorarbeiten, welche dazu erforderlich sind. Mit Grund bemerkt er, dass eine gewisse Fütterung während einiger Tage nicht dahin führen könne, dass die verbrauchte Nahrung und der Inhalt der abgegebenen Producte wahrscheinlich nicht in einem so kurzen Zeitraum mit einander correspondiren und also auf chemisch-analytischem Wege Aufklärung geben könnten. Dazu kommt noch, dass durch das Verdunsten und Trocknen der flüssigen und festen Excremente ein bedeutender Verlust an Stickstoff entsteht. Er glaubt daher in Betreff des letzteren Umstandes, dass die Analysen mit den Producten in dem Zustande gemacht werden müssten, wie sie der Organismus abgibt, dass aber noch weitläufige Untersuchungen und Vorarbeiten erforderlich sein würden, um die Methoden auszuarbeiten, nach welchen man mit hinreichender Schärfe die eintretenden Körper bestimmen kann, weil der Analyse grosse Mengen unterworfen werden müssen. Statische Versuche von Millon.

1) Journ. de Ch. med. V, 620.

2) Compt. rend. XXIX, 595.

Asche von gewissen Thierstoffen.

H. Rose [1]) hat im Zusammenhange mit den Analysen der Asche von einigen Pflanzen auch die Asche analysirt, welche beim Verbrennen von gewissen Thierstoffen erhalten wird, nämlich von Kuhblut, Pferdefleisch, Menschenharn, Menschenkoth, Ochsengalle, Kuhmilch, Eiweiss der Hühnereier und Hefe; aber da solche specielle Analysen mehr einen physiologischen als chemischen Werth haben, so glaube ich, hier nur das Erscheinen von Rose's Arbeit anzeigen zu müssen.

Einfluss des Sauerstoffs u. s. w. auf den thierischen Organismus.

Robin [2]) hat seine Ansichten über den Einfluss vorgelegt, welchen Sauerstoff und solche chemische Agentien, die auf Thierstoffe nach dem Tode schützend wirken, auf den thierischen Organismus ausüben. Ausserdem hat er gewisse andere damit im Zusammenhang stehende Fragen zusammengestellt, in so weit sie von anderen Forschern untersucht worden sind. Da sich aber keine eigentlich neue Versuche dabei von ihm angeführt finden, so beschränke ich mich allein nur auf die Anzeige der in Rede stehenden Abhandlung, welche ausserdem die erwähnten Gegenstände in einer solchen Weise behandelt, dass daraus klar und vollständig ersehen werden kann, was wir darüber wissen.

Reaction auf Proteinverbindungen.

Millon [3]) giebt an, dass eine Lösung von Quecksilber in seiner gleichen Gewichtsmenge verdünnter Salpetersäure ein sehr empfindliches Reagens sowohl auf proteinartige Verbindungen als auch auf die meisten Verbindungen (ausgenommen die Producte, welche durch Einwirkung von Salpetersäure und Chlor

1) Poggend. Ann. LXXVI, 305.
2) Journ. de Chem. med. V, 369, 418, 699.
3) Compt. rend. XXVIII, 40.

gebildet werden) ist, welche davon herstammen. Die Reaction, welche darin besteht, dass der Körper eine mehr oder weniger rothe Farbe annimmt, in Folge des Einflusses der in der Quecksilberlösung vorhandenen salpetrigen Säure, findet am besten und vollständigsten bei + 60 — 70° statt, aber sie wird nicht zerstört, wenn man Siedhitze anwendet.

Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure auf organische Stoffe.

M. S. Schulze [1]) hat die Pettenkofer'sche Gallenprobe, nach welcher durch Zucker und Schwefelsäure eine violett rothe Färbung entstehen soll, einer genaueren Prüfung unterworfen, und er hat gefunden, dass diese Farbe auch in mehreren und solchen Fällen hervorgebracht wird, wo man völlig sicher seyn kann, dass nicht die geringste Einmischung von Galle vorhanden ist. Bringt man z. B. einen Tropfen Elain mit Zucker und Schwefelsäure in Berührung, so entsteht eine Farbenveränderung von Gelb in Roth und Dunkelviolett, welche an Schönheit und Intensität der von Galle nicht nachsteht. Schulze glaubt auch auf folgende Weise den Körper isolirt zu haben, welcher die violettrothe Farbe hervorbringt. Das Eiweiss von Hühnereiern wird mit 5 Theilen Wasser verdünnt, filtrirt, kalt und unter Umrühren mit so viel Schwefelsäure versetzt, bis sich der Anfangs gebildete Niederschlag wieder aufgelöst hat; zu dieser Flüssigkeit setzt man nun einige Tropfen von einer concentrirten Lösung von Rohrzucker, und erhitzt das Gemisch bis zu + 50°. Nach 10 bis 15 Minuten hat dann die violette Farbe ihre höchste Intensität angenommen. Dann setzt man Ammoniak hinzu, so lange noch ein Niederschlag gebildet wird, wobei aber ein Ueberschuss von Ammoniak vermieden werden muss, weil

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 266.

sich der Niederschlag sonst wieder auflöst. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, und dann wird er durch folgende Eigenschaften characterisirt: Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother und in verdünnter mit violetter Farbe auf. Salzsäure färbt ihn violett und Salpetersäure gelb. Kali und Ammoniak lösen ihn leicht auf, und aus der Lösung in Ammoniak wird er durch Chlorbarium und basisches essigsaures Bleioxyd gefällt, aber nicht durch Kalkwasser, salpetersaures Silberoxyd oder schwefelsaures Kupferoxyd.

Xanthoproteinsäure.

Van der Pant[1]) hat mit der sogenannten Xanthoproteinsäure eine Menge von analytischen Bestimmungen vorgenommen, je nachdem sie aus ungleichen Materialien oder auf eine ungleiche Weise daraus dargestellt worden war. Was die Bereitungsweisen und die erhaltenen Zahlenwerthe anbetrifft, so muss ich auf die Abhandlung verweisen, indem ich die Schlüsse anführen will, welche auf Grund von Pant's Untersuchungen von Mulder in einem Nachtrage zu der Abhandlung aufgestellt worden sind. Mulder ist nämlich der Meinung, dass alle Proteinkörper durch den Einfluss von Salpetersäure ein und denselben Körper liefern; dass ferner die Xanthoproteinsäure salpetrige Säure in Verbindung mit Protein ist, dass aber, wenn $\ddot{S}$ in dem Proteinkörper enthalten war, auch diese mit in die Xanthoproteinsäure übergeht, deren Formel in ihrem reinen Zustande $= 2C^{36}\bar{H}^{27}\bar{N}^{4}O^{12} + \dddot{\bar{N}}$ ist. Ist die Xanthoproteinsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine Proteinsulfamidverbindung gebildet worden, so wird das Sulfamid zer-

1) Pharmac. Centralblatt, 1849, S. 342.

setzt und $\ddot{S}$ gebildet, welche sowohl mit $\ddot{N}$ als auch mit Protein in Verbindung tritt. Die Xanthoproteinsäure ist ein Hydrat, welches das Wasser verliert, wenn sie sich mit Basen verbindet. Da nun das Protein sich mit $\ddot{Cl}$ vereinigen kann zu Pr + $2\ddot{Cl}$, und da auch die Xanthoproteinsäure mit $\ddot{Cl}$ in Verbindung treten kann, so hält Mulder die empirische Formel $C^{36}H^{25}N^{4}O^{10} + 2\dot{H}$ für so sicher bewiesen, als sich dieses möglicher Weise thun lasse.

Allotropie der Proteinkörper.

Ungeachtet wir noch weit entfernt sind sagen zu können, dass Fibrin, Albumin und Casein eine gleiche Zusammensetzung besitzen, so glaubt doch Draper[1]), dass diese Körper allein nur auf eine allotropische Weise von einander verschieden seyen. Diese Ansicht gründet er vor allen anderen auf die durch Elementaranalysen für sie bereits schon gefundene Zusammensetzung, und ausserdem darauf, dass alle diese Körper in zweierlei Zuständen auftreten können, von denen der eine chemisch activer und der andere chemisch passiver ist. Er berührt ferner die Frage über den ungleichen activen oder passiven Zustand derselben im Nervensysteme, und ob der eine oder andere Zustand bei verschiedenen Krankheitsfällen vorwaltend ist. Ich zweifle daran, dass sich Aerzte durch die gegebenen Erklärungen befriedigt fühlen werden, und glaube, dass sich auch der physiologische Chemiker nicht geneigt finden wird, sich diesen Ideen anzuschliessen.

Blut-Quantität in Thieren.

Weiss[2]) giebt an, dass man die Quantität Blut aus einem Thier mit der grössten Zuverlässigkeit dadurch bestimmen könne, dass man zunächst eine ge-

1) Phil. Mag. XXXII, 229. 241.
2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 507.

wisse Quantität Blut auf seinen Gehalt an Eisen untersucht, darauf das ganze Thier verbrennt und nun nach dem Eisengehalt in der Asche die Quantität von Blut berechnet. Bestimmungen über den Blutgehalt in verschiedenen Thieren und Beweise für die Brauchbarkeit dieser Methode sind nicht angeführt worden. —

Vanner 1) giebt an, dass die Quantität von Blut in Hornvieh, Schaafen und Kaninchen bis zu 5 Procent vom Gewicht des lebenden Thiers hinaufgehe.

Weisses Blut. Chatin und Sandras 2) haben ein weisses Blut untersucht

Chloroform im Blut zu entdecken. Ragsky 3) theilt folgende Methode mit, um Chloroform im Blute zu entdecken: Man bringt zum wenigsten 1 Unze frisches Blut in eine Flasche, versieht diese mit einem in Knie gebogenen Rohr, und erhitzt im Wasserbade, während man das Rohr an einer Stelle glühend erhält. In dem vorderen Ende des Rohrs ist mit ein wenig Jodkalium vermischter Stärkekleister eingeschoben. Ist nun Chloroform in dem Blute vorhanden, so wird dasselbe daraus verflüchtigt, in dem glühenden Theile des Rohrs zersetzt in Kohle, Chlorwasserstoff und in Chlor, und das letztere macht Jod aus dem Jodkalium frei, welche die Stärke blau färbt. Auf diese Weise soll man $\frac{1}{10000}$ Chloroform im Blute entdecken können.

Respiration. Scharling 4) hat seine Versuche fortgesetzt, um die Quantität von Kohlensäure zu erforschen, welche eine Person in einer bestimmten Zeit entwickelt. Eine

---

1) Compt. rend. XXVIII; 649.

2) Journ. de Ch. med. V. 305.

3) Journ. für pract. Chem. XLVI, 170.

4) Danske Vidensk. Selskabs Skrifter. 5 Raekke, 1 Bind. — Journ. für pract. Chem. XLVIII. 435.

erwachsene Mannsperson producirt, wenn sie sich ruhig verhält und nicht arbeitet, nach einer Mittelzahl 44,3 Grammen Kohlensäure in Zeit von 1 Stunde, so dass sie also 12,06 Grammen Kohlenstoff in dieser Zeit verbrennt. Bei angestrengter Arbeit wird in demselben Zeitraum viel mehr Kohlenstoff verbrannt, und eine Mittelzahl von zwei Versuchen weist aus, dass davon während einer Stunde 39,91 Grammen Kohlenstoff verbrannt werden. Dagegen entwickelt ein Säufer weniger Kohlensäure als eine nüchterne Person; bei einem Versuche entwickelte ein berauschter Mann während 1 Stunde nur so viel Kohlensäure, dass diese der Verbrennung von 7,045 Grammen Kohlenstoff entsprach, und bei einem zweiten Versuche entsprach der letztere 10,85 Grammen.

Ausserdem theilt Scharling einige noch nicht beendigte Versuche mit, um die Wärmequantität zu bestimmen, welche sich durch den ganzen Perspirations-Process entwickelt, so wohl in so weit als sie das Athmen als auch die Ausdunstung betrifft, und er zieht aus diesen Versuchen schon den Schluss, dass die durch den Mund und durch die Nase ausgeathmete Kohlensäure nur $\frac{1}{5}$ von der Wärme entwickelt, welche der ganze menschliche Körper hervorbringt.

Hervier und St. Sagier [1]) theilen aus ihren Untersuchungen über die Respiration folgende Resultate mit: Im *gesunden Zustande* finden Abwechselungen in dem Ausathmen von Kohlensäure statt, die mit den Variationen des Barometers zusammenfallen, und zwar auf eine solche Weise, dass für jeden Tag zwei Maxima und zwei Minima stattfinden, die Maxima

1) Compt. rend. XXVIII, 260.

um 9 Uhr Morgens und 11 Uhr Abends, die Minima 5 Uhr Morgens und 3 Uhr Nachmittags. Die Variationen in der Temperatur und dem Luftdruck der Atmosphäre wirken in umgekehrter Weise gegen einander ein; während des Verdauungs-Processes wird weniger Kohlenstoff oxydirt; thierische Nahrungsmittel vermindern und vegetabilische Nahrungsstoffe vermehren die Kohlensäure-Quantität; bei starker Bewegung, nach dem Einathmen von Chloroform oder Aether, so wie auch nach dem Genuss von spirituösen Getränken enthält die ausgeathmete Luft mehr Kohlensäure; während des Schlafs entwickelt sich weniger Kohlensäure als sonst; die Temperatur der ausgeathmeten Luft variirt nicht bemerkbar; Kinder entwickeln mehr Kohlensäure als Erwachsene. Im *kranken Zustande* wird eine grössere Quantität von Kohlensäure ausgeathmet bei der Gehirnentzündung, Peritonitis, Metroovaritis und bei allen Entzündungen, ausgenommen alle solche, welche die Respiration und Circulation hemmen, als Puemonie, Pleurosie, Pericarditis u. s. w. Auch athmen solche Personen mehr Kohlensäure aus, welche an acuten articulär Rheumatismus leiden, oder während des Anfalls vom intermittirenden Fieber; in allen solchen Krankheiten, welche nicht von Fiebern oder Merasmus begleitet werden, bemerkt man gewöhnlich beim Athmen keine Veränderung in der Kohlensäure-Quantität. Bei Pocken, Masern, Rose, Scharlachfieber, während der Suppuration, im Scorbut, Purpura, Anemia, Wassersucht, Krebs, syphilitischen und scrophulösen Kachexien, Typhus, Ruhr, chronischen Diarrhoeen und in der Lungensucht wird weniger Kohlensäure ausgeathmet. Die Temperatur der ausgeathmeten Luft steht

bei Kranken im directen Verhältnisse zu der Anzahl von Athemzügen.

Doyere[1]) hat die Respiration von Cholera-Kranken studirt und über deren Temperatur einige Beobachtungen gemacht.

Da über die Zusammensetzung der Luft in einem verschlossenen Zimmer, worin mehrere Personen leben, verschiedene Angaben gemacht worden sind, so hat Lassaigne[2]) eine solche Luft untersucht. Die Luft in einem 280 Cubicmeter grossen Zimmer, worin 55 Personen 1½ Stunde lang eingeschlossen gewesen waren, wurde in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

	Unter der Decke.	Auf dem Boden.
Sauerstoff	19,80	20,10
Stickstoff	79,58	79,35
Kohlensäure	0,62	0,55

Ausserdem hat Lassaigne die Luft in einem Pferdestall analysirt und darin die Kohlensäure-Quantität bestimmt, welche verschiedene Thiere während einer Stunde produciren.

Ueber die Zusammensetzung der Luft in Casernen und über die Art, in diesen Wohnungen einen Luftwechsel hervorzubringen, hat Leblanc[3]) eine Abhandlung mitgetheilt, aus der sich schwierig ein kürzerer Auszug machen lässt.

Verdauungs-Process.

Lehmann[4]) hat zahlreiche Versuche über den Verdauungsprocess angestellt. Er hat dabei zu erforschen gesucht, welche relative Quantitäts-Verhält-

1) Compt. rend. XXVIII, 636. XXIX, 454.
2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 287.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 373.
4) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 110.

nisse einerseits zwischen Wasser, der freien Säure und dem Körper, welcher die Verdauung bewirkt (Verdauungsferment), und anderseits dem Körper, welcher verdauet werden soll, stattfinden; ob organische oder unorganische Säuren, welche den Säuren des Magens substituirt werden, beim Verdauen eine Wirkung ausüben, welche den Aequivalentgewichten derselben entspricht, und endlich, in welchen wechselseitigen Verhältnissen die verschiedenen eiweissartigen und leimartigen Körper in Betreff ihrer Löslichkeit im Magensafte zu einander stehen. Als allgemeine Resultate seiner Versuche giebt Lehmann an, dass das Verdauungsvermögen bei einem gleichen Pepsingehalt durch einen Zusatz von mehr Wasser oder Salzsäure vergrössert werde, wiewohl ein Gemisch nicht durch Anwendung von nur Salzsäure verdauet; wenn Alkalisalze in einer bedeutenderen Menge dem Magensaft zugesetzt und nicht sogleich, wie bei natürlicher Verdauung, entfernt werden, so wird das Verdauungsvermögen des Magensaftes bedeutend vermindert, und dasselbe kann dadurch ganz aufgehoben werden; ein grösserer Ueberschuss von Salzsäure kann ebenfalls das Verdauungsvermögen des Magensaftes vermindern; Salzsäure kann im Magensafte durch eine äquivalente Gewichtsmenge von Milchsäure ersetzt werden, aber Phosphorsäure und Essigsäure wirken weit schwächer ein.

Pankreassaft. Bernard[1]) hat Versuche mit dem Pankreassaft von Hunden angestellt. Diese Flüssigkeit ist farblos, hell, schleimig, dickflüssig und schäumt beim Schütteln. Sie ist geruchlos, schmeckt salzig, reagirt alkalisch, und coagulirt beim Erhitzen zu einer festen Masse.

---

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 474.

Sie coagulirt auch durch concentrirte Mineralsäuren, Metallsalze, Holzalkohol, Weinalkohol aber nicht durch verdünnte Essigsäure, Milchsäure und Salzsäure. Von Eiweiss, dem sie sehr ähnlich ist, unterscheidet sie sich dadurch, dass sie nach dem Fällen mit Alkohol und Trocknen in gelinder Wärme sich leicht und vollständig in Wasser wieder auflöst und diesem die frühere Schleimigkeit wieder ertheilt. Vermischt man den Pankreassaft mit Oel oder Fett bei $+ 35^{o}$—38°, so bilden sie eine Emulsion, welche Anfangs alkalisch reagirt, die aber bald sauer wird, und dabei zersetzt sich das Fett in Glycerin und in eine fette Säure. Diese Eigenschaften finden sich jedoch nicht boi der Galle, dem Speichel, Magensaft, Blutserum und dem krankhaften Pankreassaft, dagegen zeigt der Pankreassaft von Pferden, Vögeln, Kaninchen u. s. w. die angegebenen Eigenschaften.

Galle. Ochsengalle.

Strecker[1]) hat einige Beobachtungen über die Galle verschiedener Thiere mitgetheilt, und denselben gewisse Bemerkungen über eine in „Scheikundige Onderzoekingen" bekannt gemachte Arbeit über denselben Gegenstand hinzugefügt, welche Arbeit mir jedoch unbekannt geblieben und nur aus Streckers Citationen zur Kenntniss gekommen ist. Was die Ochsengalle anbetrifft, so giebt Strecker für seine Formel für das Dyslysin $= C^{48}H^{36}O^{6}$ neue Belege, und er betrachtet die in den „Scheik. Onderz." vorgeschlagene Formel $= 2C^{50}H^{36}O^{6} + \dot{H}$ als unrichtig. Da die im vorigen Iahresberichte mitgetheilte Analyse des cholalsauren Kali's mit einem etwas alkalisch reagirenden Salz angestellt worden war, so hat Strecker dieses Salz jetzt dadurch bereitet, dass er

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 147.

die Lösung davon in Alkohol mit einem Ueberschuss von Cholalsäure behandelte und dann Aether zusetzte, wodurch sich das neutrale Salz niederschlug, während freie Cholalsäure in der Flüssigkeit aufgelöst blieb. Die Analyse des so bereiteten Kalisalzes hat jedoch herausgestellt, dass es nach der Formel $C^{48}H^{39}O^{9}\dot{K}$ zusammengesetzt ist und dass also die in dem vorigen Jahresberichte mitgetheilte Formel für diese Säure richtig ist, aber nicht die in den „Scheik. Onderz.“ angeführte. Ausserdem scheint die bei + 100° getrocknete Cholalsäure bei ihrer Vereinigung mit Kali und Baryt kein Wasser abzugeben. Ob aber die Cholalsäure 38 oder 39 Aequivalente Wasserstoff enthält, ist ein Umstand, der nicht direct mit völliger Zuverlässigkeit entschieden werden kann; doch stimmen die letzteren nicht allein besser mit den Analysen überein, weil ein Unterschied von 0,2 bis 0,3 Procent Wasserstoff zu viel in dem ersten Falle stattgefunden haben müsste, sondern sie erklären auch auf das Deutlichste das Zerfallen der Cholsäure in Cholalsäure und in Glycocoll, denn

$$C^{52}H^{45}NO^{12} + 2\dot{H} = C^{48}H^{40}O^{10} + C^{4}H^{5}NO^{3}$$

Krystallisirte Cholsäure — Cholalsäure — Glycocoll.

Was nun die Cholsäure anbetrifft, so hat Strecker gezeigt, dass die in „Scheik. Onderz.“ angeführten Analysen von den Verbindungen der Cholsäure mit Natron und Baryt weit besser mit seiner Formel $C^{52}H^{45}NO^{11} + \dot{H}$ übereinstimmen, als mit der in „Scheikundige Onderz.“ vorgeschlagenen = $C^{54}H^{45}NO^{12} + \dot{H}$. — Die Säure $C^{52}H^{41}NO^{10}$, welche im vorigen Jahresberichte, S. 559, nur im Vorbeigehen erwähnt worden ist, und welche darin nicht benannt worden ist, hat nun den Namen *Cholonsäure*

Cholonsäure.

bekommen. Sie wird nach den „Scheik. Onderz.“ am besten dadurch erhalten, dass man Galle mit essigsaurem Bleioxyd ausfällt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die ungelöste Masse mit Wasser auskocht, worin sich Cholsäure auflöst. Wird der Rückstand darauf mit Alkohol behandelt, so zieht dieser einen organischen Körper aus, der durch Wasser daraus ausgefällt werden kann, worauf er sich als ein Gemenge von einer amorphen Masse und von Krystallen zeigt, welche letztere daraus auf ein Filtrum abgeschlämmt werden können. Man reinigt sie dann durch Wiederauflösen in Alkohol und Ausfällen durch Wasser. Behandelt man diesen Niederschlag mit Barytwasser, so bekommt man eine Lösung von cholonsaurem Baryt, während paracholsaurer Baryt unaufgelöst bleibt, der von eingemengter Paracholsäure herrührt. Wird der cholonsaure Baryt durch Salzsäure zersetzt, so schlägt sich die Cholonsäure in durchsichtigen Krystallnadeln nieder, welche in Wasser unlöslich sind, sich aber leicht in Alkohol und in Aether lösen. Die Zusammensetzung der Cholonsäure repräsentirt Strecker mit der Formel $C^{52}H^{41}NO^{10}$, aber Mulder giebt ihr die Formel $C^{54}H^{42}NO^{11}$. Die folgende Uebersicht weist die gefundene und nach beiden Formeln berechnete procentische Zusammensetzung aus:

	Gefunden				Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
C	69,1	69,5	69,3	69,5	52	69,8	54	69,2
H	9,3	9,5	9,3	9,6	41	9,2	42	9,0
N	3,2	3,4	—	—	1	3,1	1	3,0
O	—	—	—	—	10	17,9	11	18,8

Das Natronsalz dieser Säure ist nach Strecker $= C^{52}H^{40}NO^{9}\dot{N}a$ und nach Mulder $= C^{54}H^{41}NO^{10}\dot{N}a$, gestützt auf folgende Analysen:

	Gefunden		Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
C	66,3	66,0	52	66,5	54	66,2
H	8,9	9,0	40	8,5	41	8,4
N	2,6	—	1	2,9	1	2,8
O	15,5	—	9	15,5	10	16,3
$\dot{N}a$	6,7	6,5	1	6,6	1	6,3

Da nun der gefundene Natrongehalt weit besser mit Strecker's Formel übereinstimmt, als mit der anderen, so scheint daraus zu folgen, dass die richtige Formel für die Cholonsäure $= C^{52}H^{40}NO^{9} + \dot{H}$ ist, worin das Wasseratom gegen Basen ausgewechselt werden kann.

Fäulnissproducte der Ochsengalle.

Buchner[1]) hat sich mit der Untersuchung der Producte beschäftigt, welche gebildet werden, wenn Ochsengalle der freiwilligen Zerstörung überlassen wird. Er hat dabei gefunden, dass sie sich weit rascher verändert, wenn man sie nicht von ihrem Schleim befreit hat, als wenn dieses geschehen ist. Nach einem 4 Wochen langen Stehen an einem mässig warmen Orte enthält die Ochsengalle viel mehr in Aether lösliche Stoffe als vorher, und wird diese Aetherlösung verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, so bekommt dieses einen Moschusgeruch, der nicht durch zugesetzte Säuren oder Alkalien zerstört wird. Es werden dabei theils Choloidinsäure oder Cholalsäure, theils Ammoniak und Taurin gebildet. Die beste Darstellungsmethode des Taurins aus Ochsengalle besteht nach Buchner darin, dass man diese Galle 4—6 Wochen lang bei Seite stellt, dann zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Alkohol auszieht, wobei das Taurin unge-

1) Buchn. Repert. II, 289. — Journ. für pract. Chem. XLVI, 147.

löst bleibt. Man reinigt es hierauf durch Auflösen in Aether und Krystallisiren. Setzt man die Galle noch länger, z. B. 6 Monate lang, der Einwirkung der Luft aus, so fängt auch das Taurin an zersetzt zu werden, wobei sich der Schwefel oxydirt zuerst zu schwefliger Säure und darauf zu Schwefelsäure. In gefaulter Galle findet sich nicht bloss Essigsäure sondern auch andere flüchtige Säuren, als Valeriansäure u. s. w.

Fischgalle.

Strecker hat sich *Fischgalle* sowohl von Pleuronectes maximus L. (Rhombus maximus Cuv.), als auch von Gadus Morrhua, Esox lucius und Perca fluviatilis verschafft, und er hat gefunden, dass die Galle von allen diesen Fischen gleiche Eigenschaften besitzt. Als diese Fischgalle im Wasserbade stark eingetrocknet und mit Alkohol behandelt wurde, blieben Gallenschleim und etwas Farbstoff ungelöst zurück, und wurde die Alkohollösung mit Aether vermischt, so schlug sich aller Farbstoff zugleich mit ein wenig von den übrigen Bestandtheilen nieder, und dann wurde die Hauptmasse durch mehr Aether daraus niedergeschlagen. Wurde die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung stark verdunstet und dann mit vielem Aether vermischt, so schied dieser noch mehr von dem Hauptbestandtheil ab, und als dann die Aetherflüssigkeit verdunstet wurde, krystallisirte Cholesterin aus, verunreinigt durch ein wenig Oel. Der mit Aether erhaltene amorphe Niederschlag verwandelte sich, als er dem Einfluss der Luft ausgesetzt wurde, allmälig in dem Wawellit ähnliche Krystalle, und dieses fand noch leichter und zwar schon in 24 Stunden statt, wenn er mit Aether übergossen wurde. Zufolge mehrfacher von Strecker angestellten Reactions-Verhältnissen mit dem organischen Theil des so kry-

stallisirten Körpers zeigte es sich, dass er in seinen Eigenschaften vollkommen übereinstimmte mit dem in der Ochsengalle beobachteten Schwefel-haltigen Bestandtheil, welcher Choleinsäure genannt worden ist. Dieses wurde auf folgende Weise dargelegt: da die Lösung der vorhin angeführten Krystalle nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt wird, aber wohl durch das basische Bleisalz, so wurde der Niederschlag mit dem letzteren mit Barytwasser gekocht, die Lösung filtrirt, Kohlensäure hinein geleitet, um den überschüssigen Baryt auszufällen, und die von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure behandelt, wodurch sich ein harzartiger Niederschlag bildete, der sich bei den mehrfach damit angestellten Prüfungen in allen Beziehungen mit der Cholalsäure $= C^{48}H^{39}O^{9} + \dot{H}$ übereinstimmend zeigte, und wurde die von dieser Cholalsäure abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet, so wurden daraus allein nur noch Taurin-Krystalle erhalten. Allerdings zeigte sich in der Lösung, aus welcher dieses Taurin angeschossen war, noch eine geringe Quantität von Glycocoll, die aber nur sehr unbedeutend war. Die aus der Fischgalle erhaltenen Krystalle enthielten also hauptsächlich Choleinsäure, welche, wie wir gesehen, in Cholalsäure und in Taurin zerfällt, und ausserdem enthält sie noch geringere Quantitäten von einem cholsaurem Salz. Die Base, mit welcher diese Säuren in der Fischgalle verbunden sind, wird von Kali und nicht von Natron ausgemacht, ein Umstand, der in so fern nicht ohne Interesse ist, als der Fisch doch in einem sehr Natron-reichen Medium lebt, der aber dem Verhalten der Ochsengalle entspricht, welche von einem Natronsalz ausgemacht wird, ungeachtet die Nahrungsmittel des Ochsens weit mehr Kali

als Natron enthalten. Strecker hat jedoch durch Analysen der Gallen aller der oben angeführten Fische, wie sie durch Lösen in Alkohol und Ausfällen durch Aether erhalten wurden, gezeigt, dass sie alle hauptsächlich von choleinsaurem Kali ausgemacht werden. Die Gallen dieser verschiedenen Fische haben nämlich bei der Analyse folgende Resultate gegeben:

	Gadus Morrhua.	Pleuronectes maximus.	Esox lucius.	Perca fluviatilis.
Kohlenstoff	56,10	56,20	59,40	—
Wasserstoff	8,10	8,00	8,30	—
Schwefel	5,66	5,91	5,77	5,99
Schwefelsaures Salz [1])	14,50	17,10	13,90	14,10,

während die Salze der Choleinsäure und Cholsäure mit Kali und Natron in 100 Theilen enthalten müssen:

	Choleinsaures		Cholsaures	
	Kali	Natron	Kali	Natron
Kohlenstoff	56,4	58,1	62,0	64,1
Wasserstoff	8,0	8,2	8,3	8,6
Schwefel	5,8	6,0	—	—
Schwefelsaures Salz	15,7	13,2	17,3	14,6.

Die *Hundegalle* löst sich nach dem Verdunsten bis zur Trockne fast vollständig in Alkohol, und aus dieser Lösung scheidet Aether wenig gefärbte Flocken ab, welche in der Fällungs-Flüssigkeit und noch besser durch Behandeln mit Aether ein krystallinisches Ansehen annehmen. Dieser Niederschlag gab bei seiner Zersetzung Cholalsäure und Taurin, ohne Spur von Glycocoll, und er wird von choleinsaurem Natron = $\dot{N}aC^{52}H^{44}NS^{2}O^{13}$ ausgemacht, indem die Analyse gab: Hundegalle.

1) Dieses ist durch Befeuchten des vorher geglühten Rückstandes mit Schwefelsäure und Abrauchen der überschüssigen Säure bestimmt worden.

	Gefunden	Berechnet
C^{52}	58,2	58,4
H^{44}	8,2	8,2
N	—	2,6
S^2	5,9	6,0
O^{15}	—	19,3
$\dot{N}a$	5,8	5,8

Die Eigenschaften der Hundegalle scheinen von der Nahrung abhängig zu sein. Nach Schlieper's[1]) Analyse der Schlangengalle scheint auch diese hauptsächlich von choleinsaurem Natron ausgemacht zu werden.

Schaafgalle. Die *Schaafgalle* hat mit der vorhergehenden viele Aehnlichkeit, indem sie bei ihrer Zersetzung Cholalsäure und Taurin gibt und nur eine Spur von Glycocoll. Sie ist weniger gefärbt, als die vorhin angeführten Gallen, und ihr Farbstoff scheint derselbe zu sein, wie der in der Ochsengalle. Die Base darin ist Natron.

Schweinegalle. Im Jahresberichte XXVIII, 502, ist eine Untersuchung der *Schweinegalle* von Strecker und Gundelach mitgetheilt worden. Die darin vorhandene Säure wurde Hyocholinsäure genannt und diese nach der Formel $C^{54}H^{43}NO^{10}$ zusammengesetzt gefunden. Aber da sich in der Schweinegalle ein Gehalt von etwas Schwefel herausstellte, so hat Strecker diese Galle einer genaueren Prüfung unterworfen, bei der sich die angegebene Formel zwar als völlig richtig bestätigt hat, aber es zeigte sich dabei auch, dass der in der Galle enthaltene Schwefel von einer vorhandenen Schwefel-haltigen Säure herrührt, welche bei ihrer Zersetzung die Bildung von Taurin veran-

1) Jahresbericht XXVII, 620.

lasst, welche wahrscheinlich nach der Formel $C^{54}H^{45}NS^{2}O^{12}$ zusammengesetzt ist, und für welche Strecker den Namen *Hyocholeinsäure* vorschlägt.

Wird die *Hyocholinsäure* mit *Salzsäure* gekocht, so erleidet sie, wiewohl sehr langsam, eine Veränderung, wobei sich zuerst eine harzartige und wenig flüssige Masse bildet, die aber nach mehrtägigem Kochen fast fest wird. Die im Wasser unlösliche, harzähnliche Masse ist im Anfange leichtlöslich sowohl in Alkohol als auch in Ammoniak, aber dagegen unlöslich in Aether. Inzwischen nimmt ihre Löslichkeit in Alkohol allmälig ab und dann löst sie sich leicht in Aether auf. Das Endproduct, welches dabei gebildet wird, ist eine dem Dyslysin entsprechende Verbindung, welche ziemlich farblos erhalten wird, wenn man sie aus ihrer Lösung in Aether durch Alkohol niederschlägt. Der so gereinigte Körper ist unlöslich in Ammoniak, aber er löst sich in einer Lösung von Kali in Alkohol. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{50}	77,61	77,72
H^{38}	9,97	9,84
O^{7}	12,42	12,44

was der Formel $C^{50}H^{38}O^{6}$ entspricht, welche sich nur um 2CH von der für das Dyslysin aus Ochsengalle unterscheidet. Da sich in der Flüssigkeit, welche von dem in Rede stehenden dem Dyslysin ähnlichen Körper der Schweinegalle abfiltrirt worden ist, auch Gycocoll findet, welches sowohl durch eine Analyse als auch durch andere Reactions-Prüfungen bewiesen wurde, so lässt sich die Zersetzung der Hyocholinsäure beim Kochen mit Salzsäure auf folgende Weise erklären:

$$C^{54}H^{45}NO^{10} = C^{50}H^{38}O^{6} + C^{4}H^{5}NO^{4}$$
Glycocoll.

Kocht man die *Hyocholinsäure mit starker Kalilauge* 24 Stunden lang, und setzt man dann Salzsäure hinzu, so schlägt sich eine Säure nieder, welche nicht mehr Hyocholinsäure ist, und welche daher den Namen *Hyocholalsäure* bekommen hat. Die gefällte Hyocholalsäure wird durch Waschen von Chlorkalium befreit. Sie löst sich dann leicht in Alkohol aber weniger leicht in Aether. Von Wasser wird sie nur unbedeutend aufgelöst. Beim Verdunsten ihrer Lösung in Alkohol bleibt sie als eine amorphe Masse zurück, aber durch einen Zusatz von Wasser wird sie zuweilen in kleinen Krystallen erhalten, welche unter einem Mikroscop als sechsseitige Tafeln erscheinen. Durch Zusatz von Aether wird sie leicht in Krystallen erhalten. Die bei + 120° getrocknete Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden				Berechnet
C^{50}	74,5	—	74,1	74,2	74,25
H^{40}	10,3	9,9	10,0	10,0	9,90
O^{8}	—	—	—	—	15,85,

was der Formel $C^{50}H^{40}O^{8}$ entspricht. Diese Formel scheint jedoch noch die Elemente von 1 Atom basischem Wasser einzuschliessen, weil nicht allein ihr Barytsalz nach dem Trocknen bei + 200° eine Zusammensetzung herausstellte, welche durch die Formel $\dot{Ba}C^{50}H^{39}O^{7}$ ausgedrückt wird, sondern ausserdem auch das, nach dem vorhergehenden Trocknen bei + 130° bis 160° erhaltene Barytsalz beim Erhitzen bis zu + 180° — 200° noch 1,4 bis 1,8 Procent Wasser verlor, während dieser Wassergehalt nach der Rechnung 1,8 Procent sein müsste. Die Bildung der Hyocholalsäure aus der Hyocholinsäure

scheint am besten auf folgende Weise erklärt zu werden:

$$C^{54}H^{43}NO^{10} + 2\dot{H} = C^{50}H^{40}O^{8} + C^{4}H^{5}NO^{4}$$

Hyocholinsäure. Hyocholalsäure. Glycocoll.

Eigenthümliche Base in der Schweinegalle.

Strecker gibt ferner an, dass die Schweinegalle ausserdem noch eine geringe Menge von einem basenartigen Körper enthalte, den er dadurch bekam, dass er frische Galle mit verdünnter Salzsäure ausfällte und den ausgewaschenen Niederschlag längere Zeit mit Salzsäure kochte. Die schleimige und hochgelbe Masse nahm dabei eine dunkelgrüne Farbe an und wurde spröde. Wurde sie nun pulverisirt, mit Wasser ausgekocht und die Lösungen in Salzsäure und Wasser verdunstet, so blieb ein Rückstand zurück, der grösstentheils salzsaures Glycocoll war. Wurde dieser Rückstand in Wasser aufgelöst, die Lösung so lange mit Bleioxyd gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelte, und darauf die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit; so entstand eine fast farblose Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Schwefelsäure, Verdunsten bis zur Trockne und Behandeln mit Alkohol schwefelsaures Glycocoll und schwefelsaures Natron zurückliess, während sich ein Körper auflöste, der nach einem Zusatz von Salzsäure durch Platinchlorid einen hellgelben flockigen Niederschlag gab, der sich leicht in Wasser löste und beim Verdunsten in Nadeln daraus anschoss. Durch Alkohol wurde er aus seiner Lösung in Wasser niedergeschlagen. Diese Base reagirt stark auf geröthetes Lackmuspapier und bildet in Wasser leicht lösliche Salze, die sich grösstentheils auch in Alkohol auflösen. Sie zieht Kohlensäure aus der Luft an, und zeigte bei der Prüfung einen Gehalt an Schwefel.

Gänsegalle.

Marsson[1]) hat sich mit der Untersuchung der Gänsegalle beschäftigt. Diese Galle, deren Gewicht nach einem allgemeinen Durchschnitt zu 3 Grammen geschätzt werden kann, enthielt bei der Analyse in 100 Theilen:

Fett und Cholesterin	9,36
Schleim	2,56
„Gereinigte Galle" und Farbstoff, löslich in Alkohol aber unlöslich in Aether	17,06
Wasser	80,02

Cherocholinsäure.

Die von Farbstoff so weit wie möglich befreite „gereinigte Galle" reagirt sauer, schmeckt Anfangs süss aber nachher bitter, wird nicht durch Essigsäure, Oxalsäure, salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd und Quecksilberchlorid gefällt, aber Chlorbarium, Chlorcalcium, Salzsäure und basisches essigsaures Bleioxyd gaben dagegen pflasterähnliche Niederschläge. Setzt man Aether zu der Lösung dieser Galle in Alkohol, so bildet sich ein Niederschlag, welcher allmälig krystallisirt und dessen Krystalle unter einem Mikroscop als rhombische Tafeln erscheinen. Nach dem Trocknen bei + 110° wurde diese gereinigte Gänsegalle zusammengesetzt gefunden aus

Kohlenstoff	57,19
Wasserstoff	8,39
Stickstoff	3,48
Schwefel	6,45 — 6,23
Sauerstoff	19,82
Natron	4,78

Nach den angeführten Beobachtungen glaubt Marsson, dass die Gänsegalle eine eigenthümliche, von der Choleinsäure verschiedene, Schwefel-haltige Säure

1) Archiv der Pharm. LVIII, 138.

enthalte, welche er *Cherocholinsäure* (von χην Gans) zu nennen vorschlägt.

Zwenger [1]) hat seine Untersuchungen über das Cholesterin fortgesetzt und nun ihr Verhalten gegen Phosphorsäure geprüft. Verdunstet man unter fortwährendem Kochen 1 Theil Cholesterin mit 6—8 Theilen concentrirter Phosphorsäure, so wird das Cholesterin zersetzt, wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von + 137° erreicht hat. Man muss nun vorsichtig eine höhere Temperatur vermeiden und auch das Schmelzen nicht zu lange fortsetzen, weil sonst secundäre Producte dabei gebildet werden. Behandelt man die zerschmolzene Masse mit Wasser, so zieht dieses Phosphorsäure aus, mit Zurücklassung einer schmutzig weissen breiartigen Masse, welche zwei neue Kohlenwasserstoffe enthält, welche *αCholesteron* und *βCholesteron* genannt worden sind. Cholesterin.

αCholesteron ist davon der Kohlenwasserstoff, welcher den grössten Theil des mit warmem Wasser gewaschenen Rückstandes ausmacht, und welcher erhalten wird, wenn man diesen mit siedendem Alkohol behandelt. Das erste Alkoholextract enthält etwas Phosphorsäure und wird daher allein genommen, weil das αCholesteron daraus nicht so leicht auskrystallisirt, aber aus den folgenden Auszügen schiesst es beim Erkalten in langen feinen Nadeln an. Durch Umkrystallisirung mit absolutem Alkohol wird es in farblosen, durchsichtigen, geraden rhombischen Prismen erhalten, welche zweiseitig zugespitzt sind. Es schmilzt bei + 68° zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In höherer Temperatur kocht es und es kann dann fast unverändert

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 347.

überdestillirt werden. Es verbrennt mit russender Flamme, wird durch Chlor mit Entwickelung von Salzsäure zersetzt, so wie es sich auch durch Salpetersäure zersetzt. Es färbt Schwefelsäure roth, ist unlöslich in kaltem Wasser und wenig löslich in kaltem Alkohol, aber es löst sich leicht in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Mittel
Kohlenstoff	87,60	87,73	87,77	87,70
Wasserstoff	12,06	12,17	12,12	12,16

βCholesteron ist in den in siedendem Alkohol unlöslichen Rückstande enthalten. Behandelt man diesen mit siedendem Aether, so löst sich darin das βCholesteron und scheidet sich daraus beim Erkalten und Verdunsten in Gestalt einer glänzenden und krystallinischen Masse ab, welche dann weiter dadurch gereinigt wird, dass man sie mit Alkohol behandelt und darauf mit Aether umkrystallisirt. Das βCholesteron löst sich schwierig, selbst in warmem Aether, aber dagegen leicht in fetten und flüchtigen Oelen. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei + 175° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ohne Zersetzung kann es nicht destillirt werden und es verbrennt mit russender Flamme. Es wurde in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Mittel
Kohlenstoff	87,56	87,88	87,70
Wasserstoff	12,14	11,98	12,04

Diese Kohlenwasserstoffe haben also unter sich eine gleiche procentische Zusammensetzung als auch dieselbe wie der, welcher durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin [1]) hervorgebracht wird.

1) Zwenger berichtigt hierbei seine ältere Angabe über

Bei dieser Gelegenheit theilt Zwenger auch eine neue Analyse des Cholesterins mit, wodurch die früheren Angaben ihre Bestätigung erhalten.

Sthamer[1]) hat zwei Gallensteine beschrieben und quantitativ analysirt. Gallensteine.

Wöhler[2]) hat angegeben, dass Allantoin aus Kalbsurin vortheilhaft dargestellt werden, und dass man aus dem Inhalt einer einzigen Harnblase mehrere Grammen davon erhalten kann. Lässt man den in gelinder Wärme bis zur Syrupconsistenz verdunsteten Harn einige Tage lang ruhig stehen, so schiesst daraus das Allantoin an, aber gemengt mit vieler Ammoniak-freier phosphorsaurer Talkerde, und einen gelatinösen Körper, der hauptsächlich von harnsaurer Talkerde, ausgemacht wird. Verdünnt man nun mit Wasser und giesst man die Lösung mit dem gelatinösen Niederschlage von den Krystallen ab, so kann aus diesem das Allantoin mit siedendem Wasser ausgezogen werden, während die phosphorsaure Talkerde ungelöst bleibt. Wird dann die warme Lösung mit Thierkohle und einigen Tropfen Salzsäure (um die geringe Quantität von aufgelöster phosphorsaurer Talkerde aufgelöst zu erhalten) vermischt, digerirt und nun siedend filtrirt, so schiesst daraus das Allantoin beim Erkalten an. Dass dieses Allantoin aus Kalbsharn dieselbe Zusammensetzung hat, wie das aus der Allantois-Flüssigkeit und aus Harnsäure bereitete, nämlich = $C^8H^6N^4O^6$, hat Wöhler nicht allein durch eine Elementar-Analyse dargelegt, sondern auch Allantoin.

das Verhalten des βCholesterilins zu Aether, indem er nun angibt, dass es sich darin sehr schwierig auflöst, selbst in der Wärme.

1) Archiv der Pharm. LIX, 161.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 229.

durch die Bestimmung des Gehalts an Silber in der Verbindung, welche das Allantoin mit Silberoxyd eingeht, und welche Verbindung er nach dem Trocknen bei + 100° aus $\dot{A}gC^8H^5N^4O^5$ zusammengesetzt fand. Das Allantoin aus dem Kalbsharn krystallisirt etwas anders wie das aus der Allantois-Flüssigkeit, denn während das letztere in wohl ausgebildeten und isolirten Krystallen mit regelmässigen Endflächen anschiesst, wird das erstere in dünnen, büschelförmig zusammen gewachsenen Krystallen erhalten, welche selten einige Endflächen haben. Diese Verschiedenheit rührt von einer geringen und unwägbaren Quantität von einem eingemengten fremden Körper her, von dem das Allantoin jedoch befreit werden kann, wenn man es aus seiner Verbindung mit Silberoxyd durch Salzsäure abscheidet, und ist es auf diese Weise gereinigt worden, so krystallisirt es eben so wie das andere. Der Harn von 3—4 Wochen alten Kälbern reagirt auch nach dem Verdunsten sehr sauer, was bekanntlich nicht mehr der Fall ist, wenn diese Thiere von vegetabilischer Nahrung zu leben angefangen haben. Dieser Kalbsharn scheint Harnstoff und Harnsäure in derselben Quantität zu enthalten, wie der Harn von Menschen. Nach der Abscheidung des Harnstoffs durch Salpetersäure setzt sich noch eine geringe Menge von einem blauen Pulver ab. Der Harn von jungen Kälbern scheint viel phosphorsaure Talkerde und Chlorkalium, aber wenig Chlornatrium zu enthalten. Hippursäure konnte dagegen nicht darin entdeckt werden, während sich in dem an Hippursäure reichen Harn von Kühen kein Allantoin findet.

Hippursäure in Ochsenblut.

Verdeil und Dollfus[1]) geben an, dass sie Hippursäure im Ochsenblute gefunden hätten.

1) Compt. rend. XXIX, 789.

Phosphorsaures Natron-Ammoniumoxyd in Guano.

Herapath [1]) hat in dem afrikanischen Guano ein gelbbraunes Salz gefunden, welches er als ein Mineral betrachtet und *Sterkorit* genannt hat. Es bildet blättrige Krystalle und kleine Klumpen, hat 1,615 specif. Gewicht, und wurde bei der Analyse so zusammengesetzt gefunden, dass es durch die Formel $(\dot{\text{Na}} + \dot{\text{Am}} + \dot{\text{H}})\,\ddot{\bar{\text{P}}} + 8\dot{\text{H}}$ ausgedrückt wird. Es enthält jedoch auch geringe Einmengungen von kohlensaurer Talkerde, Kalkerde, phosphorsaurem Kalk und Organisches.

Herapath hat ferner die schon früher gemachte Angabe über das Vorkommen von neutralem phosphorsauren Ammoniumoxyd im Guano bestätigt.

Guanin in Spinnen-Excrementen.

Gorup-Besanez und Will [2]) haben die Excremente der Kreuzspinne (Epeira Diadema) untersucht und es dabei wahrscheinlich gemacht, dass Guanin darin ein wesentlicher Bestandtheil ist und den grössten Theil davon ausmacht.

Zusammensetzung der Knochen.

Heintz [3]) hat mit aller der Schärfe, welche die Wissenschaft gegenwärtig ihren Untersuchungen zu geben vermag, die Knochen einer analytischen Prüfung unterworfen, hauptsächlich in der Absicht, um das wechselseitige Verhältniss zwischen den unorganischen Bestandtheilen zu erforschen. Nachdem er die Knochen mehrere Male mit kaltem Wasser behandelt hatte, um möglicherweise vorhandene alkalische Salze auszuziehen, und nachdem er durch besondere Versuche erkannt hatte, dass sie nicht die geringste Spur von schwefelsauren Salzen oder Chlorverbindungen enthalten, fand er in 100 Theilen

---

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 70.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 117.
3) Poggend. Ann. LXXVII, 267.

	Ochsenknochen.	Schafknochen.	Menschenknochen.	
			a.	b.
Kalkerde	37,46	40,00	37,89	37,51
Talkerde	0,97	0,74	0,57	0,56
Phosphorsäure	27,89	29,64	28,27	28,00
Kohlensäure	3,10	3,08	2,80	2,81
Organisches, Fluor und Wasser	30,58	26,54	30,47	31,12.

Mit der Annahme, dass sich die Kohlensäure darin mit Kalk verbunden und die Phosphorsäure mit Kalk und mit Talkerde zu Verbindungen vereinigt hat, welche durch die Formel $\dot{r}^{3}\ddot{\overline{P}}$ ausgedrückt werden, können diese Resultate auf folgende Weise zusammengestellt werden:

	Ochsen-knochen	Schaf-knochen	Menschenknochen	
			a	b
Kohlensaure Kalkerde	7,07	7,00	6,36	6,39
Phosphorsaure Talkerde, $\dot{Mg}^{3}\ddot{\overline{P}}$	2,09	1,59	1,23	1,23
Phosphorsaure Kalkerde, $\dot{Ca}^{3}\ddot{\overline{P}}$	58,30	62,70	60,13	59,67
Kalkerde	1,96	2,17	1,81	1,62
Organisches u. s. w.	30,58	26,54	30,47	31,11

woraus folgen würde, dass scheinbar ein Ueberschuss von Basen in den Knochen vorhanden sey. Da aber Heintz nicht allein die ältere Angabe bestätigt gefunden hat, nach welcher die Knochen auch Fluor enthalten, sondern auch durch eine besondere Untersuchung fand, dass der Gehalt an Fluor in Menschenknochen 1,0 Procent beträgt, ungeachtet eine solche Bestimmung nothwendig ein zu niedriges Resultat geben muss, so hält er es für am sichersten anzunehmen, dass die in den angeführten Uebersichten aufgestellte freie Kalkerde in Gestalt von einer äquivalenten Gewichtsmenge Fluorcalcium darin enthalten

sey. Wenn nun mit einer solchen Voraussetzung die gefundenen organischen Bestandtheile, abgesehen von den organischen Körpern, berechnet werden, so erhält man folgende Procente davon:

	Ochsenknochen	Schaafknochen	Menschenknochen a	Menschenknochen b
$Ca\bar{C}$	10,07	9,42	9,06	9,19
$\dot{M}g^{3}\ddot{\bar{P}}$	2,98	2,15	1,75	1,74
$\dot{C}a^{3}\ddot{\bar{P}}$	83,07	84,39	85,62	85,83
CaFl	3,88	4,05	3,57	3,24.

Unorganische Stoffe im Fleisch.

Keller[1]) hat eine Untersuchung der unorganischen Bestandtheile im Fleisch vorgenommen, wobei er die davon in Wasser löslichen und die darin unlöslichen Theile besonders untersuchte, und er hat daraus folgende allgemeine Schlüsse gezogen: Mit siedendem Wasser kann man nahe zu $\frac{4}{5}$ von dem im Fleisch vorkommenden Salzen ausziehen, und das Wasser löst nicht allein einen Theil von dem darin enthaltenen phosphorsauren Erden sondern auch Eisenoxyd mit auf. Der mit Wasser ausgekochte Rückstand von dem Fleich enthält eine bedeutende Menge von phosphorsaurem Alkali, wiewohl die phosphorsauren Erden vorwaltend sind. In den phosphorsauren Salzen des Fleisches sind 2 Atome Base mit 1 Atom Phosphorsäure verbunden.

Flüchtige Säuren im Fleisch.

Bei Versuchen, aus dem Fleisch nach Liebig's Methode Kreatin und Kreatinin darzustellen, hat Scherer[2]) gefunden, dass die mit Barytwasser gesättigte Mutterlauge, aus welcher das Kreatin angeschossen ist, mehrere flüchtige Säuren enthält. Er hat dabei zwar nur sicher das Vorhandenseyn von Essigsäure

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 91.
2) Das. LXIX, 196.

dargelegt, aber es zugleich auch wahrscheinlich gemacht, dass das Fleischextract ausserdem noch Ameisensäure und Buttersäure enthält.

Arterienhaut. Schulze[2]) hat sich mit der chemischen Untersuchung der Arterienhaut beschäftigt. Als er die mittelste Arterienhaut der Carotis von einem Ochsen zuerst mit kaltem und darauf mit + 40° warmem Wasser behandelte, bekam er ein schwach alkalisches klares Extract, welches sich beim Erhitzen bis zum Sieden nicht trübte, welches aber mit Essigsäure einen bedeutenden Niederschlag gab, der sich in überschüssiger Essigsäure wieder auflöste, und dann durch Kaliumeisencyanür wieder niedergeschlagen wurde. Wurde der durch Essigsäure entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat zum Kochen erhitzt, so schied sich eine geringe Menge von coagulirtem Eiweiss ab, und dann wurde die Flüssigkeit nicht mehr durch Kaliumeisencyanür gefällt. Der durch Essigsäure gebildete Niederschlag stimmte in seinen Reactions-Verhältnissen mit Casein überein. Die Aorta des Ochsens, die Arterien, Carotis, Aorta und Femoralis des Menschen enthalten ebenfalls Casein. Bei der Analyse der Arterienhaut von der Carotis und Aorta thoracica zeigte sie sich in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

	Carotis			Aorta thoracica	
	a	b	c	a	b
Wasser	69,31	71,35	72,86	67,80	73,34
Feste Bestandtheile	30,69	28,65	27,14	32,20	26,66

und die festen Bestandtheile der Carotis wurden in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 277.

		a	b	c
In Wasser unlöslichen Fasern	60,66	61,73	60,51	63,20
In Wasser unlöslichen Salzen	1,07			
Casein	20,98	38,27	39,49	36,80
Eiweiss	7,40			
Extractivstoff	7,43			
In Wasser lösliche Salze	2,46			

Die festen Bestandtheile der Aorta thoracica enthielten in 100 Theilen:

	a	b
In Wasser lösliche Stoffe	36,87	82,59
In Wasser unlösliche Stoffe	23,13	17,41
Das Casein davon		7,24

Zu einer Vergleichung mit dem Casein hat Schulze die gestreckten und glatten Muskelfasern, die elastischen Fasern des Ligamentum nuchae und die Zellgewebfasern untersucht, aber er hat dabei niemals, ungeachtet die beiden letzteren Casein enthalten, eine Quantität davon gefunden, welche mit der verglichen werden könnte, die in den Arterien enthalten ist. Aus der Venenhaut, welche der Arterienhaut sehr ähnlich ist, und welche dieselben eigenthümlichen contractilen Fasern enthält, kann man dagegen mit Wasser eine bedeutende Menge von Casein ausziehen. Ausserdem hat er sich überzeugt, dass sich die Arterien und Venen des Menschen, Kalbes und Schafes eben so verhalten, wie die von Ochsen.

Was die in Wasser unlöslichen Bestandtheile der contractilen Fasern der Arterien anbetrifft, so hat Schulze einen Theil von der Carotis des Ochsens ¼ Stunde lang mit Essigsäure gekocht und einen anderen Theil davon ¼ Stunde lang mit verdünnter Kalilauge bei + 50° digerirt. In der Essigsäurelösung bewirkte Kaliumeisencyanür einen reichlichen Nieder-

schlag, den er als von einem proteinartigen Körper abhängig betrachtet. Die Kalilösung gab mit Essigsäure einen reichlichen weissen Niederschlag, der beim Behandeln mit Salpetersäure gelb wurde und der sich dann auf Zusatz von Ammoniak dunkelgelb färbte, wie dieses der Fall mit xanthoproteinsaurem Ammoniumoxyd ist. Die übrig gebliebenen Fasertheile, welche von der Essigsäure und dem Kali nicht angegriffen wurden, zeigten sich unter einem Mikroscope aus sehr feinen elastischen Fäden bestehend. Hieraus zieht nun Schulz den Schluss, dass da die Zellgeweb-Fasern aus einem leimgebenden-Gewebe bestehen, die contractilen Fasern diejenigen seyn müssen, welche die Bildung des Proteinkörpers in den Lösungen von Essigsäure und Kali veranlassen.

Als Resultate seiner Versuche über den Leim des elastischen Gewebes führt Schulze an: Aus den elastischen Fasern kann nur ein reiner Leim erhalten werden, wenn man vor dem Kochen alle Zellgeweb- und proteingebenden Fasern mit Kalilauge auszieht. Die auf diese Weise erhaltene Leimlösung gelatinirt nicht, und sie wird durch Gerbsäure, Pikrinsalpetersäure, Chromsäure, welche in Chondrinlösungen Fällungen hervorbringen, nicht verändert.

Muskeln in Fett verwandelt.

Liebig [1]) hat den Fettgehalt in einer in Fett übergegangenen Muskel vom Oberschenkel eines Mannes bestimmt. Alle Muskeln desselben, mit Ausnahme derjenigen der Verdauungsorgane, schienen aus Fett zu bestehen. Da das Fett, welches durch Kochen der Muskel mit Wasser abgeschieden wurde, nicht nach dem Erkalten erstarren wollte, so wurde es auf die Weise bestimmt, dass er es mit einer bestimmten

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 343.

Gewichtsmenge Wachs zusammenschmolz. Es zeigte sich dann, dass die Muskel 49 Procent Fett enthielt.

Zucker im Eiweiss.

Bekanntlich ist angegeben worden, dass Traubenzucker in dem Eiweiss der Hühnereier vorkommen soll. Albridge[2]) hat nun einen weiteren Beweis dafür geliefert, indem er wirklich Traubenzucker daraus dargestellt hat, dadurch dass er das Hühnereiweiss mit Alkohol von 0,850 behandelte, die Lösung durch Erhitzen coagulirte, das erhaltene Filtrat verdunstete, den Rückstand mit Alkohol auskochte, die Lösung filtrirte und krystallisiren liess.

Milch. Gehalt an festen Stoffen.

Reiset[3]) hat die Milch von Frauen und von Kühen untersucht, und zwar in verschiedenen Zwischenräumen nach dem ersten Melken. Aus seinen Versuchen, welche tabellarisch und sehr vollständig mitgetheilt worden sind, geht hervor, dass die zuletzt bei dem Melken kommende Milch mehr feste Körper enthält, als die, welche man zuerst bekommt; inzwischen gilt dieses nur für den Fall, wo eine längere Zeit nach dem letzten Melken verstrichen ist. Denn geschieht dieses Melken alle Stunde oder noch öfterer, so ist die Milch sich ziemlich gleich. Ausserdem ist die am Ende des Melkens kommende Milch unter gewöhnlichen Umständen immer reicher an Butter, als die zuerst erhaltene. Die Variationen in den festen Stoffen, welche bei der Milch vorkommen, betreffen fast ausschliesslich die darin vorhandene Butter. Nach verzehrtem Futter ist die Milch reicher an festen Bestandtheilen als sonst. Da Reiset bei einem öfter wiederholten fractionirten Melken fand, dass 100 Theile Milch bis zu 8,4 Procent Butter lie-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 319.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 82.

fern, aber dagegen nicht mehr als 4,5 Procent, wenn das Melken in gewöhnlicher Weise geschah, so schlägt er vor, diese auf wissenschaftlichem Wege gemachte Erfahrung in der Praxis anzuwenden, um sich eine grössere Butter-Production zu verschaffen.

Mit Blut gemischte Milch.

Marchand [1]) hat eine eigenthümliche, nach kurz vorher stattgefundenem Kalben erhaltene, mit Blut gemengte, und schwarzbraun gefärbte Kuhmilch untersucht, welche keinen Rahm absetzte, aber dagegen beim ruhigen Stehen sehr dick wurde. Sie hatte 1,0992 specifisches Gewicht bei + 15°, während das specifische Gewicht der gewöhnlichen Kuhmilch = 1,02 ist. Unter einem Mikroscop bemerkte man wohl Milchkügelchen, wiewohl in geringerer Menge als in gewöhnlicher Milch, aber sie schienen zugleich mit einem Coagulum gemengt zu seyn, worin jedoch keine Blutkügelchen entdeckt werden konnten. Beim Erwärmen dieser Milch oder durch einen Zusatz von Alkohol coagulirte dieselbe. Beim Verdunsten hinterliess die Milch einen festen Rückstand, welcher 29,24 Procent betrug, bestehend aus 1,75 Fett, 5,14 Zucker, 2,20 Casein, 15,00 Albumin, 0,20 Faserstoff, 4,95 Hämatin und anderen Stoffen. Die Kuh, welche diese Milch gab, war nicht krank, und nach einigen Wochen gab sie eine Milch, welche die gewöhnliche Beschaffenheit hatte.

Milchzuckergehalt in der Milch.

Poggiale [2]) hat eine Methode mitgetheilt, welche der von Barreswil analog ist, um Traubenzucker quantitativ zu bestimmen, zufolge der man nach der Abscheidung des Caseins und der Butter mit titrirten Lösungen den Gehalt an Milchzucker in der Milch an-

1) Journ. für pract. Chem. XLVII, 129.
2) Compt. rend. XXVIII, 505.

geben kann. Späterhin[1]) hat er gezeigt, dass sich diese Bestimmung des Milchzuckers mittelst Soleil's Polarisations-Saccharimeter ausführen lässt, und er hat zu dieser Bestimmungsweise eine Tabelle geliefert, worin der Zuckergehalt berechnet worden ist, je nachdem die Abweichung für das polarisirte Licht in mehrere oder wenigere Grade stattfand.

Bopp[2]) giebt an, dass wenn man eine mit einer gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnte Milch mit Salzsäure vermischt, bis sie sich vollständig in ein voluminöses Coagulum und in eine klare gelbe Flüssigkeit getrennt hat, der Niederschlag in seinem Aeusseren ganz deutlich von dem verschieden ist, welchen Essigsäure in der Milch hervorbringt. Dieser Niederschlag wurde auf ein leinenes Seihetuch gebracht, nach dem Ablaufen wieder mit Wasser, welchem 2 — 3 Procent Salzsäure zugesetzt war, angerührt, darauf wieder auf das Seihetuch gebracht, und diese Behandlung noch einige Male wiederholt. Als darauf dieser Niederschlag mit Wasser gewaschen wurde, quoll er darin auf und er wurde darin zuletzt so geleeartig, dass er kein Wasser durchliess, weshalb er mit einer hinreichenden Menge von + 40° warmem Wasser verdünnt wurde, um ihn darin aufzulösen. In dieser Lösung in Wasser gaben sowohl Säuren als auch Alkalien einen Niederschlag und (was sich umgekehrt bei dem Niederschlag verhält, welcher durch Essigsäure in einer Caseinlösung hervorgebracht wird) dieser Niederschlag löst sich in Spiritus auf, wird aber daraus durch Aether in blendend weissen Flocken wieder abgeschieden. Der Casein.

1) Compt. rend. XXVIII, 584.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 16.

durch Aether gebildete Niederschlag enthält viele Salzsäure, aber diese Säure ist darin nur in geringer Menge enthalten, wenn man die Lösung des salzsauren Caseins durch kohlensaures Kali gefällt hatte. Das Casein scheint sich mit der Salzsäure in zwei Verhältnissen vereinigen zu können. Der mit kohlensaurem Kali ausgefällte Niederschlag geht leicht in Fäulniss über, während dagegen die mit Salzsäure hervorgebrachte Verbindung der Fäulniss sehr lange Zeit wiedersteht.

Einwirkung von Kali auf Casein, Fibrin und Albumin.

Bopp hat auch das Verhalten des kaustischen Kali's gegen Casein, Fibrin und Albumin studirt und gefunden, dass sie sich alle dagegen gleich verhalten. Diese Prüfung verfolgte er hauptsächlich in der Absicht, um die vortheilhafteste Methode aufzufinden, nach welcher man die dabei entstehenden Producte: Leucin und Tyrosin in grösster Menge gewinnen kann, insofern, wie es bekannt ist, auch diese Körper durch eine fortgesetzte Einwirkung von Kali wieder zerstört werden. Die vortheilhafteste Bereitungsmethode dieser Körper soll darin bestehen, dass man den getrockneten und pulverisirten Körper in einem geräumigen eisernen Gefässe allmälig mit seiner gleichen Gewichtsmenge Kalihydrat, dem vorher so viel Wasser zugesetzt ist, dass es krystallisirt, vermischt und erhitzt, indem man das verdunstende Wasser immer wieder ersetzt. Bei dieser Operation gehen Ammoniak und Wasserstoffgas weg, und man bemerkt ausserdem einen eigenthümlichen Geruch. Wenn dann die im Anfange dunkelbraune Masse eine gelbe Farbe angenommen hat, so wird die Operation unterbrochen, welche nicht länger als $\frac{1}{2}$ Stunde dauern darf. Man kühlt nun die Masse mit kaltem Wasser ab, sättigt sie mit Essigsäure, filtrirt und lässt erkalten, wobei,

wenn die Operation geglückt ist, concentrisch vereinigte Nadeln von Tyrosin anschiessen. Wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit dann weiter verdunstet, bis sich eine Krystallkruste zu zeigen anfängt, und nun mit kaltem Spiritus versetzt, so setzen sich daraus concentrisch gruppirte Blätter und Nadeln von Leucin und Tyrosin ab. Die darauf wieder filtrirte Flüssigkeit wird mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol vermischt, um schwefelsaures Kali auszufällen, nach dessen Entfernung man den Spiritus verdunstet, die überschüssige Schwefelsäure durch essigsaures Bleioxyd ausfällt und den Ueberschuss von zugesetztem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff niederschlägt. Nach weiterem Verdunsten schiesst dann wieder Leucin daraus an. Da das Tyrosin in kaltem Wasser schwer, aber in siedendem Wasser leicht löslich ist, so reinigt man es zuerst durch Umkrystallisiren mit Wasser, löst es dann, um es von einem braunfärbenden Körper zu befreien, in Salzsäure auf, behandelt die Lösung mit Thierkohle, setzt eine der Salzsäure entsprechende Quantität essigsaures Kali zu, filtrirt und lässt erkalten, wobei dann das Tyrosin in Nadeln anschiesst, die durch Umkrystallisiren völlig weiss und perlmutterglänzend werden. Die Reinigung des Leucins gründet sich auf seine leichte Löslichkeit in warmem und schwere Löslichkeit in kaltem Wasser, auf seine Schwerlöslichkeit in Spiritus, grössere Löslichkeit in Essigsäure und Leichtlöslichkeit in Schwefelsäure. Aus seiner Lösung in warmem Spiritus wird daher das Kali durch Schwefelsäure abgeschieden. Von Tyrosin wird das Leucin dadurch befreit, dass man es in so viel warmem Wasser auflöst, dass sich beim Erkalten ausser dem Tyrosin nur ein geringer Theil von dem Leucin auskrystallisirt, wor-

auf man den in der Lösung zurückgebliebenen Gehalt an Tyrosin dadurch entfernt, dass man basisches essigsaures Bleioxyd oder Bleioxydhydrat zusetzt, wodurch das Tyrosin, wiewohl die Lösungen von reinem Tyrosin und Leucin nicht dadurch gefällt werden, doch niedergeschlagen wird, zusammen mit anderen färbenden Einmengungen, und wird darauf das Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, so erhält man eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten das Leucin anschiesst, was nun noch mit Thierkohle behandelt und dadurch gereinigt wird.

Lässt man das in seinem Krystallwasser geschmolzene Kalihydrat nur so lange auf Casein, Fibrin oder Albumin einwirken, als noch ein Aufschäumen stattfindet, so bekommt man die ganze Quantität Leucin, aber um Tyrosin zu erhalten, muss die Einwirkung längere Zeit und so lange fortgesetzt werden, als noch eine Veränderung der Farbe vorgeht.

Einwirkung von Salzsäure und Schwefelsäure auf Casein, Fibrin und Albumin.

Bopp hat ferner gefunden, dass sowohl Leucin als auch Tyrosin gebildet werden, wenn man Casein, Fibrin und Albumin mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure kocht, und dass das Verhalten bei dieser Behandlung im Uebrigen dasselbe ist. Uebergiesst man 1 Theil des getrockneten Körpers mit 12 Theilen Wasser und darauf mit 3 — 4 Theilen englischer Schwefelsäure, und kocht man sie in einer flachen Schale einen Tag lang, indem man das dabei verdunstende Wasser immer wieder ersetzt, oder löst man 1 Theil von dem getrockneten Körper in 4—5 Theilen concentrirter Salzsäure auf, setzt dann 3—4 Theile Schwefelsäure hinzu, und verdunstet, bis die Salzsäure ausgetrieben ist, so erhält man eine schwarzbraune Masse, aus welcher sich nach einiger Zeit

Krystalle absetzen. Wird die Masse in Wasser aufgelöst, mit Kalkmilch versetzt, wodurch Ammoniak weggeht, der schwefelsaure Kalk abfiltrirt, der überschüssige Kalk durch Schwefelsäure abgeschieden, die überschüssige Schwefelsäure wieder durch essigsaures Bleioxyd und den Ueberschuss von diesem Bleisalz endlich durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, so erhält man durch Verdunsten eine syrupartige Masse, aus welcher sich nach einiger Zeit Krystalle von Leucin und Tyrosin absetzen, die man durch 86 procentigen Spiritus von dem Syrup reinigt, welcher sich darin auflöst. Leucin und Tyrosin werden dann auf die vorhin angegebene Weise von einander getrennt. Lässt man die Lösung des Syrups in Alkohol mehrere Monate lang ruhig stehen, so setzen sich daraus Gruppen von Krystallen ab, welche durch rasches Zerrühren und Behandeln mit kaltem Wasser ziemlich von der übrigen Masse gereinigt werden können. Sie sind dann ein Gemenge von Leucin, etwas Tyrosin und einem dem Tyrosin ähnlichen Körper, welcher letztere dem Leucin in der Eigenschaft ähnlich ist, dass er sich ohne Rückstand sublimiren lässt zu baumwolleähnlichen Flocken, und dem Tyrosin in der Schwerlöslichkeit in Wasser sich ähnlich verhält, aber er unterscheidet sich von beiden durch seine Leichtlöslichkeit in absolutem Alkohol, und dadurch, dass er in Salzsäure und Kali fast unlöslich ist. Ausserdem krystallisirt er nicht in perlmutterglänzenden Blättern, wie Leucin, oder in perlmutterglänzenden Nadeln, wie Tyrosin, sondern in glanzlosen Nadeln.

Fäulniss-Producte von Casein, Fibrin und Albumin.

Vermischt man Albumin, Fibrin oder Casein mit seiner 40 — 50fachen Gewichtsmenge Wasser, und setzt man sie damit einige Wochen lang dem Zutritt

der Luft aus, bei einer Temperatur von einigen 20 Graden, so gehen sie in Fäulniss über, und sie verlieren dabei ihre früheren Eigenschaften, wobei für Fibrin das eigenthümliche, wiewohl mit dem Casein und Albumin gemeinschaftliche Phänomen eintritt, dass es sich nach einigen Tagen auflöst und dass die Lösung dann einen coagulirbaren Körper enthält. Setzt man Kalkmilch zu der gefaulten Flüssigkeit, so entwickelt sich Ammoniak, und wird dann die filtrirte Flüssigkeit destillirt, so entwickelt sich derselbe Geruch, wie wenn der behandelte Körper mit Kali geschmolzen wird, und dieser Geruch, welcher bei einer Rectification über Phosphorsäure mit dem Wasser übergeht, kann aus diesem mit Aether ausgezogen werden. Lässt man dann die Aetherlösung auf einem Uhrglase verdunsten, so bleibt ein Krystallanflug, welcher stark und höchst angenehm riecht. Salzsäure und Schwefelsäure lösen diesen Krystallanflug auf, die Lösung ist braunroth, aber durch Kali kann dann der Geruch nicht wieder hervorgerufen werden, sondern es entwickelt sich nun dadurch ein Geruch, welcher dem Anilin ähnlich ist, woraus hervorgeht, dass der Körper eine Veränderung erfahren hat. Die in der Retorte zurückgebliebene kalkhaltige Flüssigkeit wird mit einem geringen Ueberschuss an Schwefelsäure und einer hinreichenden Menge Wasser versetzt, um die vorhandenen flüchtigen Säuren: Valeriansäure, Buttersäure u. s. w. aufgelöst zu erhalten, welche dabei frei gemacht werden. Nachdem dann der gebildete Gyps abfiltrirt worden ist, werden diese Säuren abdestillirt, und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, wodurch ein pflasterähnlicher Niederschlag gebildet wird, welcher nach einiger Zeit erhärtet. Er wird dann pulverisirt, mit Wasser angerührt, und durch

Schwefelwasserstoff zersetzt, wodurch man eine Flüssigkeit erhält, aus welcher sich beim Verdunsten eine ölartige Säure und ausserdem eine der Benzoesäure ähnliche Säure absetzt. Wird die ölartige Säure abgeschieden und die Lösung weiter verdunstet, so erhält man eine syrupartige Masse, welche in der Ruhe Krystalle von Leucin absetzt, welches dann auf bekannte Weise gereinigt werden kann. Wird die von den Leucin-Krystallen abfiltrirte spiritushaltige Flüssigkeit verdunstet, und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, so scheidet sich noch mehr Leucin ab, und wird die wiederum davon abgeschiedene Flüssigkeit mit Aether vermischt, so scheidet sich eine butterartige Masse ab, während ein fettartiger Körper und etwas von den oben angeführten ölartigen Säuren aufgelöst bleiben. Diese butterartige Masse löst Kalk, Baryt und Bleioxyd auf, und giebt Tyrosin, wenn man sie mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, wobei aber auch ein brauner Körper entsteht. Kocht man nämlich die syrupartige Masse so lange mit Schwefelsäure, bis sie durch den Einfluss der Luft braun geworden ist, fällt darauf die Schwefelsäure und den braunen Körper mit essigsaurem Bleioxyd, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit wiederum das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, so giebt die filtrirte Flüssigkeit beim Verdunsten Krystalle von Tyrosin, welche dann auf die vorhin angegebene Weise gereinigt werden können.

Identität des Fibrins im Thier- und Pflanzenreich.

Keller[1]) hat die Oxydations-Producte untersucht, welche durch Behandlung von Kleie mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Braunstein gebildet werden, und er hat dadurch einen Beitrag zu der An-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 24.

nahme geliefert, dass die Schwefel- und Stickstoff-haltigen Bestandtheile der Thier- und Pflanzenkörper mit einander identisch sind. Man vermischt 2 Pfund concentrirter Schwefelsäure mit so viel frisch bereiteter Weizenkleie als sie ohne Schwärzung lösen können, setzt darauf nur so viel Wasser zu, dass noch keine Abscheidung des Aufgelösten stattfindet. Zu dieser Mischung setzt man dann 2½ bis 3 Pfund Braunstein und unterwirft sie dann der Destillation. Das dabei Uebergehende wurde condensirt und auf eine solche Weise untersucht, dass er pulverisirte Kreide zusetzte und wieder destillirte. Darauf wurde das neue Destillat für sich und anderseits der Rückstand in der Retorte von Kalksalzen allein untersucht.

Die Kalksalze wurden zuerst in Natronsalze verwandelt, dadurch, dass er die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron ausfällte, und das so dargestellte Natronsalz wurde mit Schwefelsäure destillirt. Das hierbei erhaltene Destillat wurde bis zu $\frac{1}{10}$ mit kohlensaurem Natron gesättigt und aufs Neue destillirt, wobei als Rückstand ein in Nadeln krystallisirtes Natronsalz blieb, dessen Säure sich bei einer genaueren Untersuchung ihrer Salze mit Silberoxyd und Bleioxyd als Ameisensäure herausstellte. Das Destillat, welches dieses ameisensaure Natron zurückgelassen hatte, wurde mit eben so vielem kohlensaurem Natron versetzt, als das angeführte Natronsalz enthielt, und dieses Gemisch von Neuem destillirt, wobei der Rückstand II erhalten wurde, und auf diese Weise wurde die Operation 10 Mal wiederholt und dadurch 10 Rückstände von Natronsalzen erhalten, welche alle der Reihe nach studirt wurden, wobei es sich zeigte, dass sie entweder ameisensaures, essigsaures, metacetonsaures, valeriansaures und capronsaures (?) Na-

tron waren, oder dass sie Gemische von diesen Salzen einer Säure mit dem niedrigeren und einer mit dem nächsten höheren Atomgewicht waren.

Die von den Kalksalzen abdestillirte Flüssigkeit wurde durch wiederholte Rectificationen concentrirt, bis eine milchige Flüssigkeit erhalten worden war, auf welcher eine gelb gefärbte Schicht schwamm. Sie besass dann alle Eigenschaften eines Aldehyds: mit concentrirter Kalilauge gab sie ein Harz, mit einer Silberlösung wurde Silber reducirt, und in der Luft bekam sie eine saure Reaction. Bei der Rectification derselben blieben in der Retorte schwere Oeltropfen zurück, welche stark nach Bittermandelöl rochen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium versuchte Keller die verschiedenen Aldehyde darin durch eine fractionirte Rectification zu trennen, wobei er folgende Fractionen bekam:

Nr. 1	destillirte	über	zwischen	+ 28	und	40°
Nr. 2	—	—	—	+ 40	—	60°
Nr. 3	—	—	—	+ 60	—	80°
Nr. 4	—	—	—	+ 80	—	100°
Nr. 5	—	—	—	+ 100	—	120°

Bei der Untersuchung stellten sich Nr. 1 und 2 hauptsächlich als Essigsäure-Aldehyd = $C^4H^4O^2$ heraus; Nr. 3 stimmte in allen seinen Eigenschaften mit Guckelberger's [1]) Metacetonsäure-Aldehyd wohl überein, mit Ausnahme der für ein Aldehyd sehr wesentlichen Eigenschaft, in Berührung mit Platinschwarz eine Säure hervorzubringen. Buttersäure-Aldehyd konnte nicht in dem Destillate entdeckt werden. Dagegen wurden die Destillate Nr. 4 und 5, d. h. die welche zwischen + 80° und 120° übergegangen

1) Jahresbericht XXVIII, 548.

Valeriansäure-Aldehyd. waren, von *Valeriansäure-Aldehyd* ausgemacht, denn als dieses Destillat mit Ammoniak versetzt wurde, bildete sich eine deutliche Krystallisation. Die Krystalle hatten Octaederflächen, und sie enthielten Krystallwasser, was sie beim Trocknen unter einer Luftpumpe über einem Gemenge von Salmiak und trocknem Kalihydrat jedoch allmälig verloren. Bei einer gleichzeitigen Berührung von der Luft und Platinschwarz bildete sich eine Säure, deren Silbersalz sich bei der Untersuchung als valeriansaures Silberoxyd herausstellte. Die Untersuchung sowohl des Aldehyds als auch die der Ammoniak-Verbindung gaben folgende Resultate:

	Valeriansäure-Aldehyd			Valeriansäure-Aldehyd-Ammoniak			
	Gefunden	Aeq.	Berechnet	Gefunden		Aequiv.	Berechnet
C	69,15	10	67,76	58,30	57,58	10	58,25
H	11,79	10	11,62	12,80	12,86	13	12,62
N	—	—	—	16,20	14,80	1	13,59
O	18,70	2	18,62	—	—	2	15,54

welche für den ersteren die Formel $C^{10}H^{10}O^{2}$ und für das letztere die Formel $C^{10}H^{10}O^{2} + NH^{3}$ geben.

Die ölähnlichen Tropfen, welche nach der Abdestillation der angeführten Aldehyde in der Retorte zurückbleiben, stellten sich, als sie nach der Rectification genauer geprüft wurden, als Bittermandelöl = $C^{14}H^{6}O^{2}$ heraus, welches auch als der Aldehyd der Benzoesäure angesehen werden kann.

Als der Rückstand in der Retorte nach Behandlung der Kleie mit Schwefelsäure und Braunstein, welcher grösstentheils von schwefelsaurem Manganoxydul ausgemacht wurde, mit Kalkhydrat vermischt und destillirt wurde, so entwickelte sich eine bedeutende Menge von Ammoniak, und zufolge des eigenthümlichen Ge-

ruchs, welchen das Destillat besass, vermuthet Keller, dass vielleicht eine flüchtige Base darin enthalten sey.

Zusammensetzung des Ochsenhorns und Verhalten desselben gegen Schwefelsäure.

Hinterberger[1]) hat sich mit der Untersuchung des Ochsenhorns beschäftigt. Die Feilspäne von dem Horn wurden zuerst mit Alkohol und Aether behandelt, welche Fett, einen braunen Farbstoff und ein wenig von Salzen auszogen. Nach weiterem Behandeln mit destillirtem Wasser und Trocknen bei + 100° hinterliess das Horn beim Verbrennen 1,9 Procent Asche, und diese bestand aus Chlormagnesium, Chlornatrium, phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure. Ausserdem fand er in 100 Theilen von dem gereinigten Horn bei der Elementar-Analyse:

Kohlenstoff	50,46	50,83
Wasserstoff	6,65	6,68
Stickstoff	16,23	—
Sauerstoff und Schwefel	26,26	—

Kocht man ½ Pfund Hornspäne 36 Stunden lang mit einem Gemisch von 2 Pfund Schwefelsäure und 6 Pfund Wasser, setzt darauf Kalkmilch im Ueberschuss hinzu, kocht wieder 24 Stunden lang, filtrirt und vermischt die Lösung mit Schwefelsäure im schwachen Ueberschuss, und fällt man darauf die Schwefelsäure mit essigsaurem Bleioxyd und den Ueberschuss von Bleisalz wiederum durch Schwefelwasserstoff aus, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach starkem Verdunsten Krystalle absetzt, welche dann weiter durch Auspressen, Waschen mit 80 procentigem Alkohol, wenig Wasser und Kalilauge gereinigt werden können. Man kocht sie darauf mit ein wenig kohlensaurem Kali, um eingemengten Kalk abzuscheiden, behandelt sie mit ein wenig Essigsäure,

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 70.

presst und löst sie in siedendem Wasser; wird diese Lösung dann mit Thierkohle behandelt, filtrirt, krystallisiren gelassen und die erhaltenen Krystalle umkrystallisirt, so erhält man sie weiss und rein. Diese Krystalle bilden sternförmig gruppirte Nadeln, sind unlöslich in Aether und absolutem Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich löslich in siedendem Wasser, und leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Bei der Analyse wurden sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{18}	59,85	59,17	59,06	50,67
H^{11}	6,25	6,23	6,25	6,08
N	7,89	7,87	—	7,73
O^{6}	—	—	—	26,52

was ausweist, dass sie derselbe Körper sind, welchen Warren de la Rue[1]) in der Cochenille gefunden hat, dass sie also von Tyrosin ausgemacht werden.

Die Quantität von Tyrosin und Leucin, welche auf die angegebene Weise erhalten wird, nimmt bis zu einem gewissen Grade mit der Zeit zu, während welcher das Kochen mit der Schwefelsäure fortgesetzt wird, und sie scheint auch bis zu einem gewissen Grade davon abhängig zu seyn, wie lange man die Masse mit der Kalkmilch kocht, indem Hinterberger dadurch, dass er das Kochen mit der Schwefelsäure nur 1 Tag lang fortsetzte und darauf das Kochen mit der Kalkmilch nur so lange unterhielt, als er eine reichliche Entwickelung von Ammoniak bemerkte, nur sehr unbedeutende Quantitäten von diesen beiden krystallisirten Körpern bekam.

Leucin und Tyrosin bilden sich auch aus dem

1) Jahresb. XXVIII, 542.

Horn durch Schmelzen mit krystallisirtem Kalihydrat, und in diesem Falle werden auch Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure gebildet.

Oxydation organischer Stoffe.

Liebig[1]) hat höchst bewunderungswerthe Ansichten über die Oxydation organischer Körper vorgelegt. Indem er dabei die ganz eigenthümliche Bildung des Sauerstoff-freien Valeronitrils durch Oxydation von Leim, Casein, Albumin und Fibrin erwähnt, erinnert er zugleich daran, wie nach Bopp (S. 568) zwei andere stickstoffhaltige Producte, nämlich Tyrosin und Leucin, sowohl durch Einwirkung von Säuren als auch Alkalien in höherer Temperatur aus Fibrin, Albumin und Casein hervorgebracht werden; wie Leucin und Glycocoll dagegen gebildet werden, wenn Säuren und Alkalien auf Leim einwirken, und wie Leucin und Tyrosin bei der Fäulniss von Albumin, Fibrin und Casein entstehen. Die Bildung dieser Körper unter den drei so ungleichen Zersetzungs-Verhältnissen scheint zu der Vermuthung zu berechtigen, dass Leucin und Tyrosin als Paarlinge in Albumin, Fibrin und Casein eintreten, und dass Glycocoll oder ein Körper, welcher durch Aufnahme der Elemente von Wasser in Glycocoll übergeht, einen Paarling in dem Leim ausmachen muss. Da nun viele von den Säuren, welche sich in ihrem Hydratzustande mit der allgemeinen Formel $2(CH^2)^2 + O^4$ zusammenfassen lassen, und da auch die Aldehyde dieser Säuren und Bittermandelöl bei der Oxydation der angeführten Thierstoffe gebildet werden, während Valeronitril und Cyanwasserstoff, ohne Einmengung von Leucin und Tyrosin, die stickstoffhaltigen Producte ausmachen, wenn man sie mit Schwefelsäure und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 311.

Braunstein destillirt, so scheinen Albumin, Fibrin und Casein eine Gruppe von stickstoffhaltigen Verbindungen auszumachen, welche durch das Hinzutreten von Sauerstoff und den Elementen von Wasser in Ammoniak, Leucin und Tyrosin (für Leim in Glycocoll), oder in Ammoniak, Valeronitril und Blausäure, oder in organische Säuren gespalten werden. Da ferner diese Producte in einem Gemisch gebildet werden, welches ausser Braunstein oder chromsaurem Kali auch Schwefelsäure enthält, so erscheint es wahrscheinlich, dass dieselbe Spaltung auch durch die blosse Einwirkung der Säure, ohne Mitwirkung von Braunstein hervorgerufen werden müsse. Nach diesen beiden Ansichten würden Valeronitril und Buttersäure nur secundäre Producte seyn, gebildet auf Kosten der zuerst abgeschiedenen stickstoffhaltigen Producte Leucin, Tyrosin oder Glycocoll. Diese Erklärung hat sich auch in so fern bestätigt, dass Leucin, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein kocht, in Valeronitril und Kohlensäure zerfällt, aber mit concentrirter Schwefelsäure in Valeriansäure und in Ammoniak, so wie auch dadurch, dass Tyrosin beim Behandeln mit Schwefelsäure und Braunstein in Blausäure, Kohlensäure und Wasser zerfällt. Bei der Zersetzung des Leucins durch Bleisuperoxyd ohne Mitwirkung einer Säure bildet sich wohl nur eine Spur von Valeronitril, aber zugleich entsteht Buttersäure-Aldehyd, welcher sich mit dem zugleich entwickelten Ammoniak vereinigt und dadurch die Bildung von dem in der Vorlage krystallisirenden Buttersäure-Aldehyd-Ammoniak veranlasst. Wird aber Leucin mit Kalihydrat geschmolzen, so erhält man in niedriger Temperatur Valeriansäure, Wasserstoffgas und Ammo-

niak, aber in höherer Temperatur Buttersäure, Wasserstoffgas und Ammoniak.

Was die bei dem Oxydations-Process der Thierstoffe gebildeten stickstofffreien Producte (Säuren) anbetrifft, so betrachtet sie Liebig nicht so, wie wenn sie verschiedene in den Thierstoffen vorhandene Paarlinge auswiesen, weil man in einem solchen Fall gezwungen seyn würde, eben so viele Paarlinge anzunehmen, als verschiedene Producte entstehen. Im Vorbeigehen stellt hierüber Liebig zwar die Frage auf: ob nicht 1 Atom einer Säure aus einer höheren Ordnung (höherem Atomgewicht) durch Hinzukommen von mehr Sauerstoff sich in 2 Säuren einer niedrigeren Ordnung spalten könne, wie z. B. Buttersäure + Sauerstoff in 2 Atome Essigsäure u. s. w.? er räumt jedoch ein, dass eine solche Auffassung noch nicht durch Versuche bestätigt worden sey. Er ist daher der Ansicht, dass Kolbe's schöne Untersuchungen über die Elektrolyse der Essigsäure und Valeriansäure für die Gegenwart die alleinig wahren Erklärungen über die Bildungsweise dieser stickstofffreien Producte umfassen, wenn man nämlich Kolbe's Untersuchungen den folgenden allgemeinen Ausdruck giebt: wenn Sauerstoff zu den Elementen einer organischen Sauerstoffsäure tritt, so spaltet sie sich in Kohlensäure, welche den Sauerstoff der Säure enthält, und in einen Kohlenwasserstoff, welcher den Wasserstoff derselben enthält. In Folge der Oxydation des Kohlenwasserstoffs bildet sich dann ein Oxyd oder ein Hydrat von diesem Kohlenwasserstoff, welcher darauf, wenn Wasserstoff austritt, ein Oxyd wird, aber wenn Sauerstoff hinzukommt, eine Säure bildet, welche durch noch mehr Sauerstoff eine neue Spaltung in Kohlensäure und in einen Kohlenwasserstoff,

der einer niederen Ordnung (einfacheren Zusammensetzung) angehört, erfährt. Dieses Oxydationsgesetz, welches mit dem bis jetzt für die Bildung sauerstoffarmer organischer Säuren auf Kosten von sauerstoffreichen als gültig angesehenen im geraden Widerspruch steht, erklärt inzwischen die Bildung von Wachs, Cholesterin, Oelsäure und Margarinsäure aus Stärke und Zucker, oder von Milchsäure und Buttersäure im thierischen Organismus, weil man sich da diese Bildung nicht leicht auf eine andere Weise denken kann, als durch Austritt von Sauerstoff in Gestalt von Kohlensäure, oder von Wasserstoff in Gestalt von Wasser.

Leucin. Die Formel für das Leucin = $C^{12}H^{13}NO^{4}$, welche im vorigen Jahresberichte, S. 595, angegeben worden ist, und welche sich auf Analysen von Cahours, so wie von Laurent und Gerhardt gründet, ist von Mulder [1]) bestritten worden, indem er bei der von ihm [2]) früher aufgestellten Formel = $C^{12}H^{12}NO^{4}$ beharrt, welche sich nur durch 1 Doppelatom Wasserstoff weniger davon unterscheidet. Strecker [3]) hat daher die Frage zu entscheiden gesucht und gezeigt, dass wenn man auf gewöhnliche Weise bereitetes und gereinigtes Leucin mehrere Male nach einander mit Alkohol auskocht, ein Körper ausgezogen wird, welcher wahrscheinlich die Ursache von dem von Mulder zu niedrig gefundenen Gehalt an Wasserstoff gewesen ist. Er setzte dann einige Tropfen Ammoniak zu einer siedenden Lösung von Leucin, fügte darauf essigsaures Bleioxyd hinzu und analy-

1) Pharmac. Centralblatt, 1849, S. 463.
2) Jahresbericht XIX, 628.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 89.